

Termoelektrické vlastnosti polymerního kompozitu na bázi etylen – okten kopolymeru a uhlíkových nanotrubiček.

Bc. Karel Dědič

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

| | |
|-------------------|---|
| Jméno a příjmení: | Bc. Karel Dědič |
| Osobní číslo: | T12861 |
| Studijní program: | N2808 Chemie a technologie materiálů |
| Studijní obor: | Inženýrství polymerů |
| Forma studia: | kombinovaná |
| Téma práce: | Termoelektrické vlastnosti polymerního kompozitu na bázi etylen-okten kopolymeru a uhlíkových nanotrubiček. |

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury.
2. Metodami oxidace připravte různé formy upravených uhlíkových nanotrubiček.
3. Připravte disperze upravených i původních nanotrubiček v roztoku etylen-okten kopolymeru (EOC) a proveďte následné vysrážení kompozitu.
4. Změňte elektrické a termické vlastnosti kompozitů.
5. Změňte termoelektrické napětí při sestavení termočlánku Cu/EOC kompozit/Cu.
6. Připravte organický termoelektrický generátor kombinací různých druhů připravených kompozitů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:


1. B. I. Ismail, W. H. Ahmed, "Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology," *Recent Patents on Electrical Engineering*, vol. 2, pp. 27-39, 2009.
2. C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, and D. L. Carroll, "Multilayered carbon nanotube/polymer composite based thermoelectric fabrics," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 1307-1310, 2012.
3. C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, and D. L. Carroll, "Varying the concentration of single walled carbon nanotubes in thin film polymer composites, and its effect on thermoelectric power," *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 183110 1-3, 2011.
4. C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, and J. C. Grunlan, "Segregated-network polymer nanocomposites," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 4428-4432, 2008.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



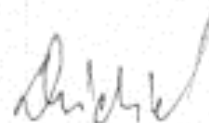

Ing. Lubomir Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 24. 4. 2015



.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou elektricky vodivých polymerních kompozitů na bázi etylen-oktenového kopolymeru, EOC, plněného uhlíkovými nanotrubicemi, CNT. Tento materiál vykazuje termoelektrické vlastnosti, které byly měřeny ve vztahu k měděným elektrodám. Účinnost termoelektrické konverze je pak ovlivněna typem použitých nanotrubic a dále se dá modifikovat chemickou úpravou CNT jako je jejich oxidace. Na základě těchto poznatků byl zkonstruován elastický termoelektrický generátor složený kombinací dvou různých EOC/CNT nanokompozitů.

Klíčová slova:

termoelektrický jev, uhlíkové nanotrubice, EOC, polymerní nanokompozit, termoelektrický generátor

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation of electrically conductive polymer composites based on ethylene-octene copolymer, EOC, filled with carbon nanotubes, CNT. These nanocomposites pose thermoelectric properties which were measured in respect of copper electrodes. The efficiency of thermoelectric conversion is then affected by the type of used CNT and can be further enhanced by proper chemical functionalization such as CNT oxidation. Based on these findings elastic thermoelectric generator was fabricated composed on two different EOC/CNT nanocomposites.

Keywords:

Thermoelectric Effect, Carbon Nanotubes, EOC, Polymer Nanocomposites, Thermoelectric Generator

Poděkování

Rád bych tímto poděkovala všem, kteří mě svojí podporou, radou, nebo poskytnutím podkladů usnadnili vypracování této diplomové práce. Především děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Petru Slobodianovi, Ph. D. za vedení při vypracování této diplomové práce.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 9 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 10 |
| 1 POLOVODIČE | 11 |
| 2 TERMOELEKTRICÉ JEVY | 14 |
| 2.1 TERMOELEKTRICKÉ JEVY | 14 |
| 2.1.1 Seebeckův jev..... | 14 |
| 2.1.2 Peltierův a Thompsonův jev..... | 15 |
| 3 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE (CNT) | 18 |
| 3.1 ROZDĚLENÍ CNT..... | 19 |
| 3.2 METODY VÝROBY CNT..... | 21 |
| 3.3 VLASTNOSTI CNT | 24 |
| 3.4 FUNKCIONALIZACE CNT..... | 26 |
| 3.5 VLIV ULTRAZVUKU NA CNT | 27 |
| 4 TERMOELEKTRICKÝ GENERÁTOR (TEG) | 29 |
| 4.1 TERMOELEKTRICKÁ VÝROBA ELEKTRICKÉ ENERGIE..... | 29 |
| 4.2 KOEFICIENT TERMOELEKTRICKÉ ÚČINNOSTI PŘEMĚNY ODPADNÍHO TEPLA | 31 |
| 4.3 NOVÉ MATERIÁLY PRO TERMOELEKTRICKÉ GENERÁTORY | 35 |
| 4.3.1 Kompozit CNT / PVDF | 36 |
| 4.3.2 Kompozit CNT / PVAc..... | 40 |
| 4.3.3 Kompozit CNT / EOC..... | 42 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 45 |
| 5 POUŽITÉ LÁTKY A APARÁTY | 46 |
| 6 ÚPRAVA CNT OXIDACÍ | 47 |
| OXIDACE CNT POMOCÍ HNO ₃ | 47 |
| OXIDACE CNT POMOCÍ KMNO ₄ | 47 |
| 7 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ EOC S CNT | 48 |
| 7.1 PŘÍPRAVA 5%HO ROZTOKU EOC | 48 |
| 7.2 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ | 48 |
| 7.3 FÁZE LISOVÁNÍ..... | 49 |
| 8 ELEKTRICKÉ A TERMICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ | 50 |
| 8.1 MĚŘENÍ TERMOELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ – POSTUP..... | 50 |
| 8.2 MĚŘENÍ TERMOELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ – VÝSLEDKY | 51 |
| 9 TERMOELEKTRICKÝ GENERÁTOR Z KOMPOZITŮ | 60 |
| 9.1 SROVNÁNÍ GENEROVANÉHO NAPĚTÍ EOC/CNT V ZÁVISLOSTI NA ΔT | 63 |
| 10 ZÁVĚR | 64 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 65 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 70 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 71 |
| SEZNAM TABULEK | 73 |
| SEZNAM GRAFŮ | 74 |

ÚVOD

Novými trendy 21. století v energetice a ochraně životního prostředí je tzv. zelená energie. V postatě se jedná o využití nevyčerpatelných zdrojů jako je sluneční záření, vítr, geotermální jevy, ajn., přičemž chce populace být šetrná k životnímu prostředí.

Je ve velkém zájmu využívat jakékoli odpadní zdroje, jako je např. odpadní teplo, a snažit se je využít ve vlastní prospěch. Po větrných elektrárnách a solárních panelech, které se již průmyslově využívají, přichází termoelektrické generátory. Jejich výkon není zatím průmyslově a hromadně využíván k produkci elektřiny, ale je předmětem mnoha výzkumů, jenž se snaží tuto technologie zdokonalit pro větší a efektivnější použití.

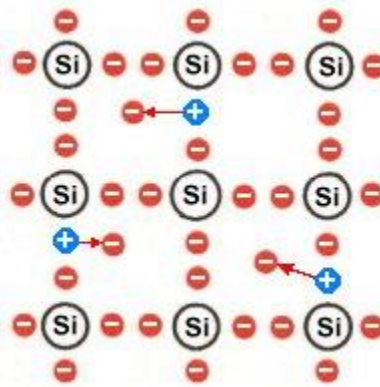
Jde o odvětví využívající polovodiče, u nichž nastává problém vyčerpatelnosti zdrojů a vysoké ceny. Proto je předmětem mnoha studií nahradit polovodiče jinou alternativou. Výzkumy ukazují, že doba polymerů a moderních kompozitů se uplatňuje i v tomto oboru. Vytvořením kompozitu z polymeru (nevodivé složky) a uhlíkových nanotubic (vodivé složky) získáme materiál s vlastnostmi polovodiče. Do budoucnosti se tyto kompozity jeví slibně, jelikož v hromadné produkci by mohly snížit cenu na sedminu oproti používaným polovodičům.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLOVODIČE

Polovodiče jsou látky, které mají měrný odpor mnohem větší než kovové vodiče, ale menší než izolanty. Vodivost polovodičů silně závisí na teplotě a na osvětlení. Nejvýznamnějším polovodičem je křemík, dále germanium, selen, fosfor, arzen, a řada dalších. Uplatňují se jako základní materiály pro konstrukci polovodičových součástek (křemík), nebo jako složky a příměsi polovodičových sloučenin. Elektrické vlastnosti polovodičů můžeme vysvětlit na základě vlastností jejich krystalové mřížky. [1]

Například křemík je čtyřmocný (má 4 valenční elektrony) a jeho atomy jsou uspořádány v krystalové mřížce. Při nízkých teplotách jsou valenční elektrony silně poutány v mřížce, křemík proud nevede. Při zahřátí se ionty v krystalové mřížce rozkmitají a dochází k uvolňování valenčních elektronů. Opustí-li elektron své místo v mřížce (na obr. šipky), objeví se místo, kde chybí záporný náboj. Toto prázdné místo se nazývá "**díra**" a chybějící záporný náboj se navenek projeví jako náboj kladný (na obr. vyznačen modře). Do "díry" může přeskočit jiný elektron z krystalové mřížky a doplnit chybějící záporný náboj. Dojde k **rekombinaci**. Kladná "díra" se však objeví na místě, odkud elektron přeskočil. Vypadá to tedy, jako by se "díry" stěhovaly v krystalové mřížce z místa na místo. [2]



Obr. č. 1 Přesun valenčních elektronů u křemíku [1]

Připojíme-li k tomuto polovodiči zdroj napětí, začnou se záporné elektrony přesouvat ke kladnému pólu, kladné díry k pólu zápornému a nastane usměrněný pohyb nábojů. Elektrický proud v polovodičích je způsoben usměrněným pohybem uvolněných elektronů a "děr"(na rozdíl od kovů, kde elektrický proud vedou jen volné elektrony). Pokud v polovodiči vedou elektrický proud elektrony a díry vzniklé výše popsáním způsobem, hovoříme o **vlastní vodivosti**. [3]

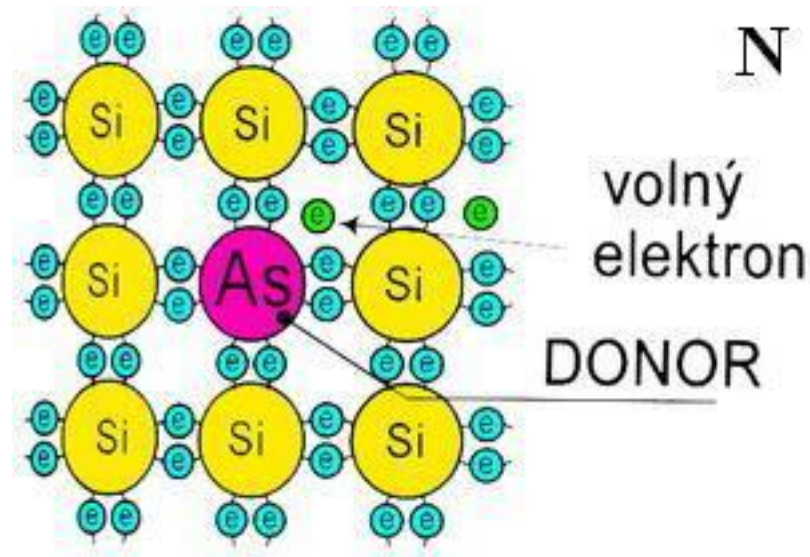
V technické praxi mají největší využití tzv. **nevládní polovodiče**, jejichž mřížka byla "znečištěna" nepatrným množstvím příměsí. Vlastnosti polovodičů jsou totiž závislé na

příměsí a vhodným výběrem příměsí můžeme dosáhnout toho, aby v polovodiči byl elektrický proud veden buď volnými elektrony (elektronová vodivost, vodivost typu N), nebo "děrami" (děrová vodivost, vodivost typu P). [4]

Vodivost typu N (negativní):

V krystalu křemíku jsou některé atomy nahrazeny pětímocnými atomy, např. arzenem. Jejich čtyři valenční elektrony se účastní vazeb, ale pátý se již v chemických vazbách nemohou uplatnit. Jsou velmi slabě vázané a již při nízkých teplotách se stanou volnými elektrony.

V křemíku s příměsí pětímocného prvku (donoru) je nadbytek volných elektronů, které po připojení ke zdroji způsobují jeho **elektronovou vodivost typu N**. [5]

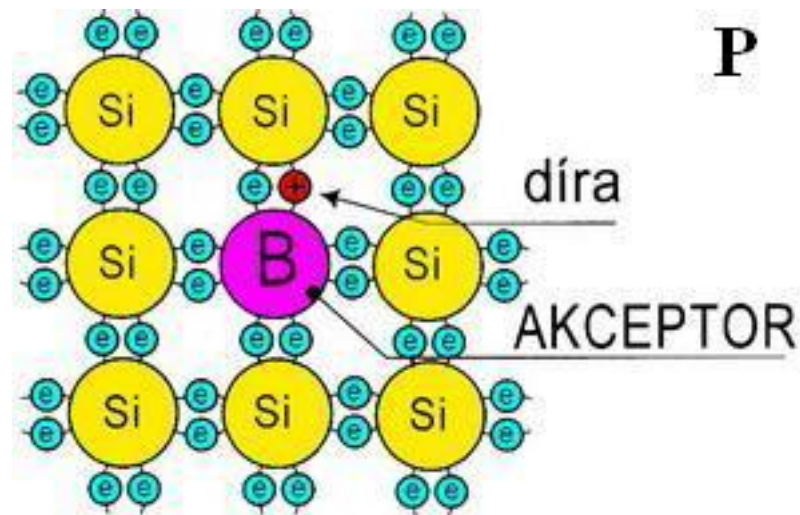


Obr. č. 2 Vodivost typu N [2]

Vodivost typu P (pozitivní):

Zabudují-li se do krystalové mřížky atomy trojmocného prvku se třemi valenčními elektrony, např. indium, chybí pro obsazení všech chemických vazeb elektrony. V místě nenasycené vazby vzniká "díra" s kladným nábojem. Tuto "díru" může zaplnit elektron z některé jiné vazby a "díra" se v krystalu přesune na jeho místo.

Příměs trojmocného prvku (akceptor) vytváří v krystalu křemíku nadbytek kladných "děr", které po připojení ke zdroji způsobuje jeho **děrovou vodivost typu P**. [6]



Obr. č. 3 Vodivost typu P [2]

Ke změně vodivosti křemíku stačí jen nepatrné množství příměsi – stačí, aby na 100 milionů atomů křemíku připadl jediný atom příměsi. Proto je technologie výroby polovodičů požadovaných vlastností velmi náročná. [7]

2 TERMOELEKTRICÉ JEVY

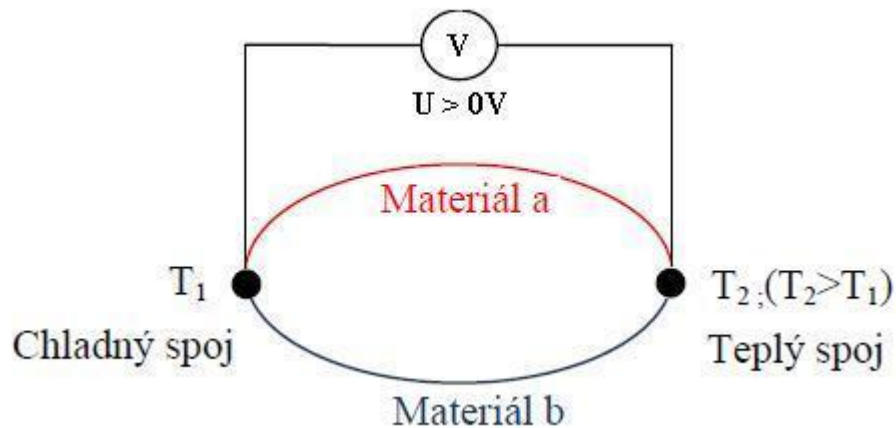
Kromě mechanických, tepelných, elektrických a magnetických vlastností pevných látek a ostatních skupenství mají značný význam i jejich optické a termoelektrické vlastnosti. Termoelektrické vlastnosti vznikají jako následek vzájemné podmíněnosti teplotních a potenciálových gradientů, takže za určitých okolností gradient teploty generuje gradient potenciálu a naopak - gradient potenciálu v látce vytváří teplotní spád. [3]

2.1 Termoelektrické jevy

K termoelektrickým jevům patří tři základní jevy: Seebeckův jev (vznik termoelektromotorického napětí v látkách s teplotním gradientem), Peltierův jev (uvolňování, resp. pohlcování tepla na kontaktech při protékání elektrického proudu) a Thomsonův jev (uvolňování, resp. pohlcování tepla v objemu látky protékané elektrickým proudem za přítomnosti teplotního gradientu). [3]

2.1.1 Seebeckův jev

Seebeckův jev patří mezi nejstarší pozorované jevy v pevných látkách. Seebeck pozoroval již v roce 1821, že v obvodu vytvořeném ze dvou různých vodičů vzniká elektromotorické napětí, jestliže konce vodičů mají různé teploty. Seebeck připisoval tento jev vzniku elementárního magnetismu. Ve skutečnosti se zde jedná o vznik termoelektrického napětí, ke kterému přispívají svým podílem kontakty i objem zkoumaného vzorku. Formálně proto můžeme rozdělit Seebeckův jev na kontaktní a objemový. Kontaktní Seebeckův jev je důsledkem kontaktního potenciálu, který vždy vzniká na rozhraní dvou látek. Uvažujme o elektrickém obvodu složeném ze dvou vodičů. [3]



Obr. č. 4 Termočlánek

Obvod je ze dvou různých vodičů z materiálu (termoelementy), které jsou spojeny do série. Budou-li spoje udržovány na rozdílných teplotách T_1 a T_2 , při podmínce $T_1 > T_2$, vznikne mezi kontakty *elektromotorické napětí* V dáno vztahem:

$$V_{ab} = \alpha_{ab} (T_1 - T_2) \text{ [V]} \quad (1)$$

α_{ab} je Seebeckův relativní koeficient. Pro malé teplotní rozdíly je tento vztah lineární. Seebeckův koeficient je dán:

$$\alpha = dU_e / dT \quad (2)$$

U_e – elektromotorické napětí [V]; α – Seebeckův koeficient [$V \cdot K^{-1}$]; T – teplota vodiče [K]

Pro spojení dvou kovů s různými koeficienty užíváme relativní Seebeckův koeficient:

$$\alpha = \alpha_P - \alpha_N \quad (3)$$

α_P – Seebeckův koeficient pro materiál typu P [$V \cdot K^{-1}$]

α_N – Seebeckův koeficient pro materiál typu N [$V \cdot K^{-1}$]

2.1.2 Peltierův a Thompsonův jev

Peltierův jev je opačným jevem k Seebeckově jevu. Objevil jej v roce 1834 Jean Charles Athanase Peltier. Jestliže do obvodu složeného ze dvou kovů zařadíme zdroj elektromotorického napětí, pak se jeden ze spoje kovů začne zahřívat a druhý ochlazovat. Rozdíl teplot mezi spoji závisí pouze na velikosti proudu, který obvodem protéká. Má-li zdroj elektromotorického napětí proud stejného směru jako u Seebeckova jevu, pak se začne ochlazovat ten spoj, který měl při Seebeckově jevu vyšší teplotu. [4],[5]

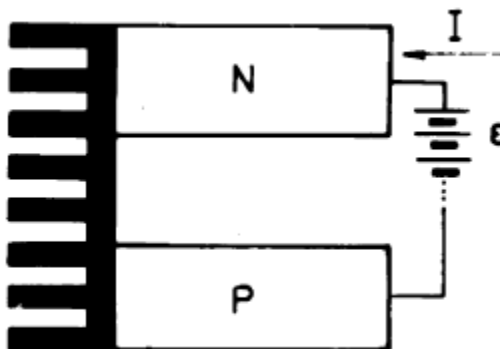
Thomsonův jev objevený v roce 1851 Williamem Thomsonem je složitě měřitelný a vznikne ve vodiči z jednoho materiálu, když oba konce zahřejeme na jinou teplotu. Mezi oběma konci vznikne nepatrné termoelektrické napětí. Na zahřátém konci se elektrony pohybují rychleji a mají tendenci přejít k druhému konci. Teplejší konec se nabije kladně a studený záporně. Ve vodiči vznikne slabé elektrické pole. [5]

$$Q = \mu \cdot \Delta T \cdot I \quad (4)$$

Q – Teplo [W], μ – Thomsonův koeficient [VK^{-1}], ΔT - rozdíl teplot [K],

I - elektrický proud [A]

Peltierův jev se může výhodně využít při konstrukci ohříváčů a chladičů.



Obr. č. 5 Schéma polovodičového Peltierova článku - Peltierův článek [3]

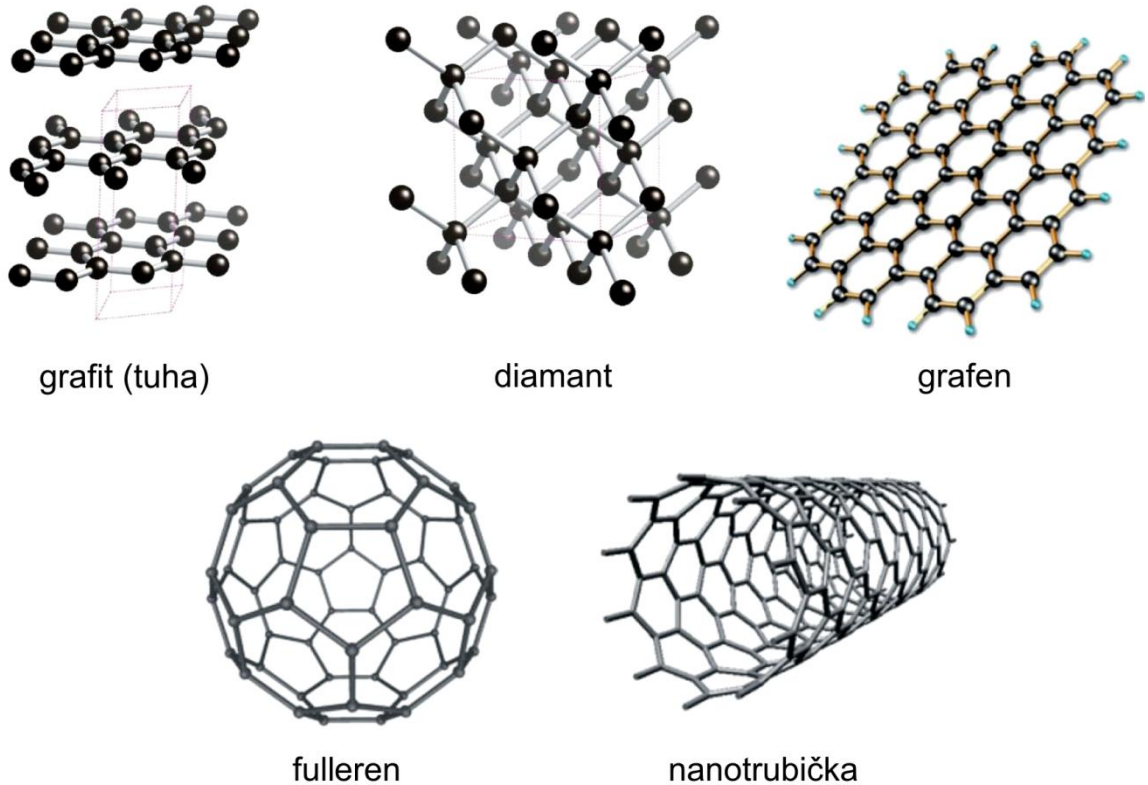
Skládá se z dvou polovodičů, jednoho typu *p*, druhého typu *n*, tepelného radiátoru a stejnosměrného zdroje. V současnosti se začínají tyto články využívat v klimatizačních zařízeních. Příčina vzniku Thomsonova jevu je v podstatě stejná jako příčina Peltierova jevu. Rozdíl je jen v tom, že zatímco v případě Peltierova jevu je změna energie elektronů v oblasti kontaktu skoková, v případě Thomsonova jevu je spojitá a týká se celého vzorku, ve kterém je teplotní gradient. Příslušné uvolněné, resp. spotřebované teplo vyjádřené následujícím vztahem, je však z praktického hlediska téměř bezvýznamné. [3]

Thomsonův součinitel μ je konstanta úměrnosti, kde T_1 a T_2 jsou teploty na koncích vzorku, I je elektrický proud protékající vzorkem se znaménkem, které souhlasí se znaménkem termoelektromotorického napětí obvodu a Q je teplo (nikoliv Jouleovo!), které se vytvoří, resp. spotřebuje ve vzorku. Je zřejmé, že v uzavřeném elektrickém obvodu skládajícím se ze dvou různých vodičů (polovodičů) s různými teplotami na spojích se současně vyskytují všechny tři termoelektrické jevy, které se vzájemně podmiňují a ovlivňují. Můžeme proto

očekávat, že uvedené tři termoelektrické součinitele nejsou vzájemně nezávislé. Předpokládejme proto termočlánek izolovaný od okolí, ve kterém jednotlivé větve mají na spojích teplotu T a $T+dT$. Při procesech probíhajících v tepelně izolované soustavě je změna entropie nulová. [3]

3 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE (CNT)

Nejvíce se vyskytující formou čistého uhlíku na Zemi je grafit. Jde o lehkou vrstevnatou pevnou látku, která dobře vede elektrický proud. Za podmínek vysokého tlaku a teplot tvoří uhlík diamant, což je nejpevnější přírodní látka. Atomy uhlíku jsou přítomné v krychlovém (tetragonálním) uspořádání (diamant). Další formy čistého uhlíku jsou fullereny, ve kterých jsou atomy uhlíku v šesterečném (hexagonálním) uspořádání (obr. 6).



Obr. č. 6 Formy uhlíku [8]

Porovnání vlastností klasických uhlíkových vláken a uhlíkových nanotrubic CNT jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č. 1 Porovnání uhlíkových vláken a CNT [6]

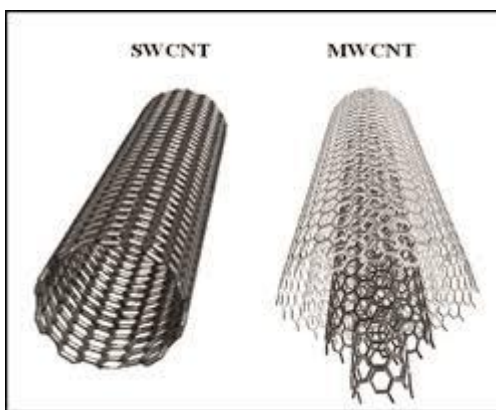
| | Modul pružnosti v tahu (GPa) | Pevnost v tahu (GPa) | Prodloužení (%) | Hustota (g/cm³) |
|---|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Uhlíkové vlákna | 270 - 390 | 2,1 | 1,5 | 2,1 |
| Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT) | 1000 - 4500 | < 100 | 15 - 23 | 1,3 – 1,4 |

| | | | | |
|--|-----------|-------|---|-----------|
| Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) | 800 - 900 | < 150 | - | 1,3 – 1,4 |
|--|-----------|-------|---|-----------|

CNT jsou jedny z mechanicky nejpevnějších materiálů a modul pružnosti jim dává ideální mechanické vlastnosti, které se zúročí při přípravě nanokompozitních materiálů pro široké spektrum použití v letectví, hi-tech materiálů a medicínské aplikace. [6]

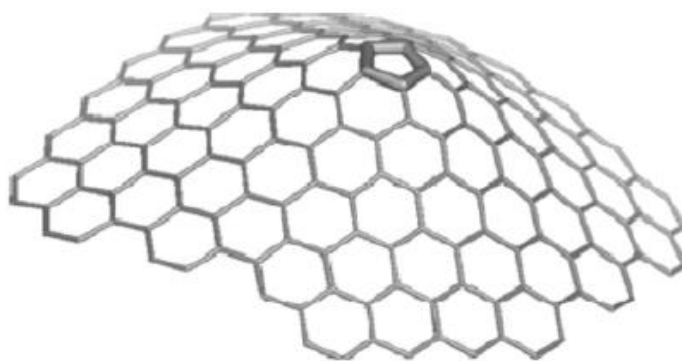
3.1 Rozdělení CNT

První zkoumané a objevené nanotrubičky byly vícevrstvé (MWCNT – multiwalled carbon nanotubes), které se skládají ze dvou a více grafitových vrstev. Grafitové vrstvy jsou od sebe vzdáleny 0,34 nm stejně jako v grafitu. Tyto vrstvy jsou stočené do válce, přičemž vnitřní část tvoří volný prostor.



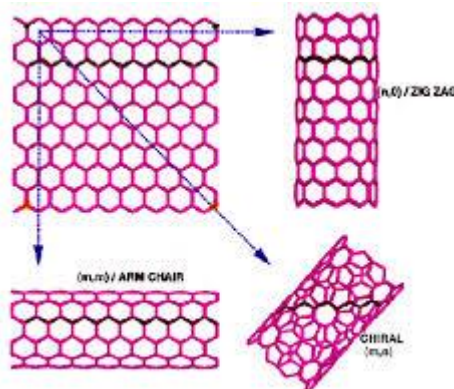
Obr. č. 7 Znárodnění jednostěnné (SWCNT) a mnohostěnné (MWCNT) uhlíkové nanotrubičky [9]

Jednostěnné CNT můžou, ale nemusí mít uzavřené konce. U mnohostěnných CNT není možné ze šestiúhelníků vytvořit úplně uzavřený útvar, proto na uzavření hexagonální struktury každé nanotrubičky nebo jedné vrstvy je potřebný určitý počet pětiúhelníků, které mají za následek zakřivení plochy (čepička) fullerentu. [6]



Obr. č. 8 Zakřivení plochy SWCNT vlivem přítomnosti pětiúhelnku [6]

Všechny druhy nanotrubic mají fyzikální vlastnosti pevných látek a jsou mikrokristaly napříč tomu, že jejich velikostní průměr se blíží rozměrům molekul. Hexagonální mřížka uhlíkových atomů poskytuje více možností prostorového uspořádání. Uhlíkové nanotrubice podobně jako fullerén a grafit mají sp^2 hybridizaci. Struktura CNT se dosáhne srolováním grafénu do tvaru válce (vznik nanotrubic). V závislosti směru rolování rozlišujeme tři typy CNT mřížek: arm chair (židličková), zig – zag (cik – cak), chiral (ostatní). [6]



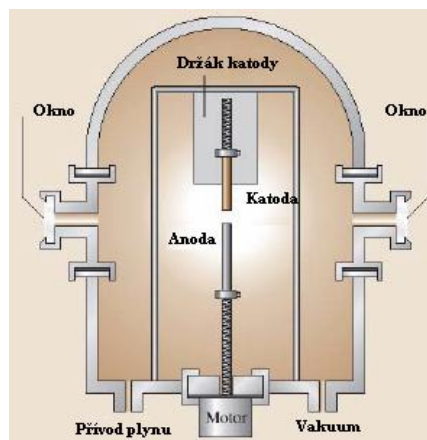
Obr. č. 9 Typy CNT v závislosti na směru rolování [7], [6]

Typ SWCNT vykazuje vyšší mechanické vlastnosti, Youngův modul pružnosti okolo 1TPa a pevnost 50 až 500 GPa. Typ MWCNT má mechanické vlastnosti nižší, Youngův modul pružnosti 0,3 až 1TPa a pevnost 10 až 60 GPa, ale jsou vratně nedeforovatelné. Vratná deforovatelnost MWCNT je způsobena volným prostorem mezi jednotlivými sousými tubami. Je jisté, že s rostoucím průměrem nanotrubic se mechanické vlastnosti snižují. [6]

3.2 Metody výroby CNT

Obloukový výboj mezi uhlíkovými elektrodami

Metoda je založena na obloukovém výboji mezi dvěma uhlíkovými elektrodami v inertní atmosféře za sníženého tlaku. Při experimentu je po evakuaci aparatura naplněna heliem popř. argonem a mezi uhlíkové elektrody je přivedeno stejnosměrné napětí (10-20V, 100A). Pokud jsou použity elektrody pouze z čistého uhlíku, obsahuje uhlíkový nános na stěnách aparatury fullereny. Mimo tohoto se z části materiálu uvolněného z anody vytvoří na katodě nános, který obsahuje MWCNT. Tímto způsobem se podařilo připravit MWCNT ve větších množstvích v heliové atmosféře. Tyto nanotrubičky se nacházejí jak na povrchu, tak uvnitř nánosu. Pokud uhlíková anoda obsahuje kovový katalyzátor (železo, kobalt, nikl ajn.) a katoda je z čistého uhlíku, jsou výsledkem depozice jednoděnné nanotrubičky. Při studiu této syntézy v různých plynech (HE, Ar, CH₄) se ukázalo, že pro syntézu MWCNT je vhodné použít plyny jako CH₄, které obsahují vodík. Důvodem pro použití elektrického výboje ve vodíku je především vysoká teploty plazmatu v tomto výboji. Naopak pro produkci fullerenů je nezbytně nutné použít inertní plyny jako je helium. Vzniklé vrstvy nánosů nebo depozity obvykle obsahují mimo nanotrubic také amorfni uhlík, popř. částice kovového katalyzátoru. Tyto nečistoty lze obvykle odstranit pomocí infračerveného záření, ohřevem na vzduchu na teplotu 500 °C nebo pouze propláchnutím v slabém roztoku kyseliny. Je poměrně obtížné vytvořit v obloukovém výboji uspořádanou vrstvu CNT, ale naopak velkou výhodou této metody je, díky vysoké teplotě, produkovat nanotrubičky s velmi dobrou krystalografií a ve velkých množstvích. [10], [11], [12]

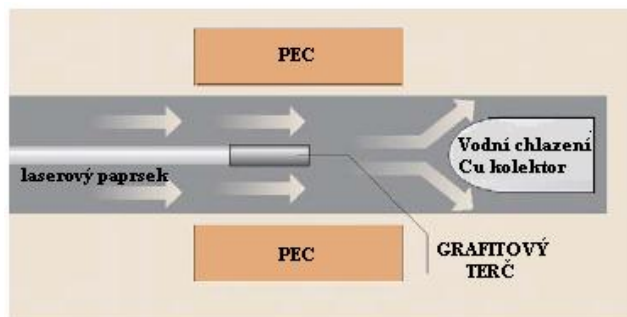


Obr. č. 10 Znárodnění elektrického reaktoru [11], [12]

Laserová ablace uhlíkového terče

Další metodou používanou k výrobě uhlíkových nanotrubic je metoda laserového rozrušování. Tato metoda se zakládá na laserovém rozrušování (ablaci) bloku grafitu s přidavkem katalytického kovu. Tento blok je vytvořen ze směsi uhlíkové pasty, uhlíkového cementu a kovu, který se několik hodin zapéká, čímž se vytvrdí. Poté je vložen do pece, zaměřen laserem a ve směru laserového paprsku je vháněn argon. Rozrušováním povrchu laserem dochází k uvolňování materiálu a tvorbě nanotrubic. Ty jsou následně odnášeny argonem na vodou chlazený měděný kolektor. Místo ozařované laserem se na uhlíkovém terči postupně mění tak, aby byl terč opracován pravidelně. Toho lze dosáhnout buď změnou přesného umístění laseru, popř. změnou polohy terče.

Teplota pece se pohybuje většinou kolem 1200 °C, tlak kolem 66,5 KPa a průtok argonu 1 sccm³. Tato metoda byla k syntéze CNT využita poprvé v roce 1995 skupinou profesora Smalleyho. Zajímavostí je, že laserová ablace je metoda, díky které byly dříve objeveny fullereny. Touto metodou lze produkovat vysoce kvalitní nanotrubičky s nízkým podílem nečistot a prakticky bez defektů. Tato kvalita je dána zejména dostatečnou energií laseru, která dovoluje odpařování uhlíku na atomové úrovni a nedochází tak ke vzniku velkých uhlíkových částic. Zároveň je možno kontrolovat průměr nanotrubic pomocí změn teploty, množství katalyzátoru a průtoku argonu. Laserovou ablací se podařilo vytvořit i jiné uhlíkové nanostruktury jako jsou uhlíkové lusky („peapods“) a jedностěnné uhlíkové nanorohy („single-walled carbon nanohorns“ - zkráceně SWCNH). Uhlíkové lusky jsou SWCNT, které v sobě obsahují fullereny, a patří k velice slibným materiálům v oblasti supravodivosti za pokojové teploty. Nanorohy jsou duté částice z uhlíku vytvářené při použití CO² laseru s dlouhým pulsem o délce několik milisekund. [10], [11], [12], [13]



Obr. č. 11 Znárodnění laserové ablace [11], [12]

Chemická depozice z plynné fáze (CDV)

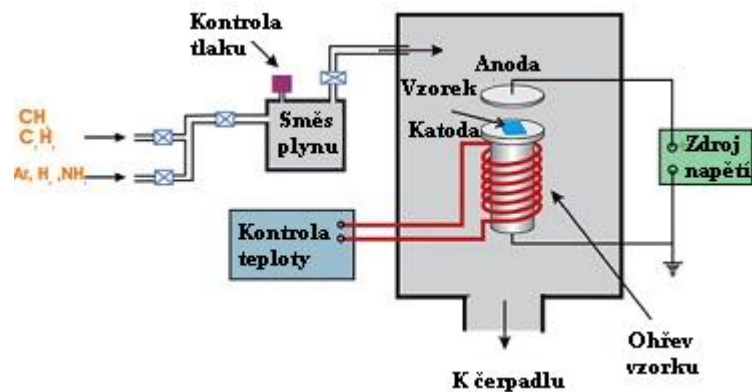
Příprava CNT pomocí metody chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition - zkráceně CVD) je na rozdíl od ostatních metod výroby CNT technologicky a ekonomicky příznivá díky možnosti použití nižších teplot a vyšších tlaků. Jako velmi zajímavá se rovněž jeví příprava CNT při atmosférickém tlaku. Tyto podmínky však mají mnohdy za následek nižší kvalitu produkovaných nanotrubic. CVD systém pro přípravu nanotrubic musí splňovat 3 podmínky: musí mít dostatečnou teplotu, musí být přítomen katalyzátor (Fe, Ni, Co) a uhlovodík (CH_4 , C_2H_2) nebo jiná látka jako zdroj uhlíku např. CO. Metoda CVD je tedy velmi flexibilní k použití zdrojů uhlíku v různých formách a umožňuje produkovat vrstvy nanotrubic v různých podobách a uspořádáních (prášky, vrstvy s různým stupněm uspořádanosti a tvarem nanotrubic, růst vrstev na celém povrchu substrátu nebo pouze na jeho předem určených částech). Metoda přípravy uhlíkových nanotrubic pomocí CVD vykazuje některé podstatné odlišnosti od dalších dvou nejrozšířenějších metod, obloukového výboje mezi uhlíkovými elektrodami a laserové ablace uhlíkového terče, které využívají vysoké teploty a jejichž reakční čas pro tvorbu nanotrubic je v řádu mikro- nebo milisekund. U CVD metody jsou teploty v rozsahu cca 450 °C až 1150 °C a reakční čas je v řádu několika sekund až jednotek hodin. [13]

Rozměr nanotrubic je úzce vázán na rozměr katalytických částic, úloha katalyzátoru je v těchto systémech kombinací několika faktorů, např. rozklad uhlovodíků, vytvoření sloučeniny uhlíku a kovu, difúze a precipitace (vznik nové oddělené fáze) uhlíku v takto vzniklé částici a vytvoření nanotrubic z uhlíku. Obecně přijímaný mechanismus pro katalytický růst uhlíkových nanovláken navrhl profesor Baker na počátku sedmdesátých let. V tomto mechanismu je uhlovodík rozkládán pomocí částice katalyzátoru na jednotlivé komponenty. Při rozkladu se uvolňuje uhlík, který difunduje do katalytické částice. Uhlík se po té odděluje na druhém konci katalytické částice ven a vytváří uhlíkové vlákno. Vlákno pak kopíruje průměr částice. Růst pokračuje tak dlouho, dokud nedojde k deaktivaci povrchu částice (např. pokrytím povrchu uhlíkem) a zastavení rozkladu uhlovodíku. Rychlost růstu vlákna a jeho délka jsou tedy dány především difúzí uhlíku v částici katalyzátoru. Tento růstový mechanismus je obecně přijímán i pro CNT. [13]

Růst mimo jiné závisí také na tom, jak dobře je katalytická částice uchycena k povrchu substrátu. Pokud je adheze malá, dojde ke skládání uhlíku pod katalytickou částicí a růst pak tlačí katalytickou částicí vzhůru, tzv. vrcholový růst. V případě, že je adheze velká, dojde ke skládání uhlíku nad katalytickou částicí a nanotrubička pak roste vzhůru s kataly-

tickou částicí uchycenou k povrchu substrátu, tzv. kořenový růst. Pokud není uhlík na katalytické částici rovnoměrně rozložen, může dojít k nehomogennímu napětí na rozhraní částice - CNT. To má za následek různou rychlost růstu nanotrubic a vede tím k jejímu křivému růstu.

Jak již bylo řečeno, vlastnosti a výsledný tvar nanotrubic je možno ovlivňovat složením plynů, teplotou a druhem katalyzátoru. Důležitým parametrem při depozici nanotrubic je přítomnost vodíku. Vodík obsazuje volné vazby na okraji grafenové roviny a stabilizuje tak strukturu. Pokud je obsah vodíku nízký, je termodynamicky výhodnější vytvořit uzavřenou nanotrubicovou strukturu. Tento fakt má velký vliv na produkci nanotrubic v systémech CVD. Změnou množství vodíku v systému lze tedy ovlivňovat deponovanou strukturu. [10], [11], [14], [13]



Obr. č. 12 Znárodnění plazmové CDV [14]

3.3 Vlastnosti CNT

Zajímavou vlastností nanotrubic je extrémně velký poměr mezi délkou a šířkou. Jednovrstvé uhlíkové nanotrubic mají vnitřní průměr od 1,2 do 1,4 nm, přičemž jejich délka může dosahovat až několik set μm . Pokud jde o vícevrstvé, jejich vnitřní průměr je obvykle od 1 do 3 nm a vnější kolem 10 nm. Hustota se pohybuje od 1,3 do 1,4 g/cm^3 podle typu CNT. Jednotlivé nanotrubic spolu interagují prostřednictvím Van Der Waalových sil a vytvářejí provazce a svazky. Nanotrubic jsou velmi pevné, pružné a teplotně stabilní.

Nanotrubic mají spoustu pro nás úžasných vlastností jako je velká měrná elektrická vodivost (konduktivita) okolo $10^3 \text{ S}/\text{cm}$ (siemens/centimetr) při pokojové teplotě, v porovnání pro vícevrstvé je hodnota $10^2 \text{ S}/\text{cm}$. Vodivost se také zvyšuje s teplotou, což znamená, že nanotrubic jsou polovodivé. [15]

SWCNT jsou vodiči pro $n-m=3i$ nebo polovodiči pro $n-m\neq 3i$ se zakázaným pásmem $E_g \sim 0,4 - 0,7$ eV v závislosti na hodnotách n a m . U MWCNT (mnohostěnných) je zakázaný pás $E_g \sim 0$ eV.

Mechanické vlastnosti:

-Youngův modul 1TPa (SWCNT) a 1,2 TPa (MWCNT), ocel má pouze 230 GPa

-maximální deformace 10 – 30 %

Elektrické vlastnosti:

-odpor 10^{-4} Ω/cm

- maximální proudová hustota $10^{12} - 10^{13}$ A/m^2

- kvantová vodivost $(12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$

Tepelná vodivost:

-SWCNT 1750 – 5800 W/mK

-MWCNT > 3000 W/mK , měď má pouze 400 W/mK

Emisní vlastnosti:

-několik A/cm^2 při hustotě nanotrubic $10^8 - 10^9 / \text{cm}^2$. [15]

Specifický měrný povrch:

SWCNT – 400-900 m^2/g

MWCNT - 200-400 m^2/g [16]

I přes uvedené vlastnosti by se mohlo zdát, že se jedná o dokonalý a slibný materiál budoucnosti, musíme konstatovat, že každé plus může mít i mínus. V současné době se vedou dohady, zda CNT nepůsobí škodlivě na lidský organismus (resp. Živé organismy). Nedojde-li ke styku ve velkých koncentracích, není prokázáno, že by v nízkých koncentracích mohlo dojít ohrožení života. [17]

3.4 Funkcionalizace CNT

Kovalentní (chemická) funkcionalizace

Základem kovalentní funkcionalizace je vznik kovalentní vazby mezi CNT a funkční skupinou. Kovalentní funkcionalizace je možno rozdělit na přímou a nepřímou. K přímé kovalentní funkcionalizaci dochází na stěnách nanotubic vlivem defektu struktury, kde dojde k přechodu změny typu vazby z sp^2 na sp^3 . To způsobí vznik volné vazby na povrchu CNT. Nepřímá kovalentní funkcionalizace využívá přítomnost karboxylových skupin (-COOH) navázaných na volných koncích CNT a na jejich strukturních defektech. COOH skupiny se na CNT vážou v průběhu oxidace. [9], [16]

Základem kovalentní funkcionalizace je vznik funkčních skupin (-F, -OH, -COOH) vázaných na povrchu CNT, které je pak možno modifikovat a navázat na ně jiné skupiny molekul nebo polymerní řetězce. Tyto procesy vedou k vytvoření poruch struktury CNT, přičemž dojde ke zhoršení mechanických a vodivostních vlastností. Stává se, že může dojít i ke zborcení struktury CNT na kratší části. [9], [18]

Funkcionalizaci CNT je možné docílit i nepřímou kovalentní metodou, která je často označena jako "defekt funkcionální". Jde o navázání funkčních skupin v místech defektů struktury CNT. K tvorbě strukturních defektů u CNT se obvykle používá oxidace v silných kyselinách (HNO_3 , H_2SO_4). Další možností oxidace je použití $KMnO_4$. Na vzniklé defekty se mohou navázat funkční skupiny – COOH, -OH, -C=O, -OH, -COOR₁), jenž po modifikaci jsou plně funkcionální. Roubování na polymerní řetězec se dělí na dva typy:

-Tzv. "Grafting to" reagují koncové skupiny polymerního řetězce s funkčními skupinami navázanými na CNT za vzniku vazby mezi CNT a polymerním řetězcem.

-Tzv. "Grafting from" dochází k vytvoření polymerního řetězce v důsledku navázané iniciální skupiny na CNT. [9], [18]

Nekovalentní (fyzikální) funkcionální

U nekovalentní funkcionální nedochází ke tvorbě poruch struktury ani rozpadu na menší části CNT. Díky tomu nenastává pokles mechanických a vodivých vlastností. Principem je opět navázání určitých molekul na povrch CNT. Nedochází k vytvoření kovalentní vazby, ale skupiny molekul jsou k CNT vázány pomocí slabých Van Der Waalsových sil a π - π interakcím mezi CNT a řetězcem polymeru. Tyto interakce způsobují obalení CNT mole-

kulami povrchově aktivní látky (surfaktant), který snižuje povrchové napětí. Nekovalentní funkcionalizaci lze využít při disperzi CNT v roztocích nebo při tvorbě kompozitních materiálů, neboť obalení CNT povrchově aktivními látkami zabraňuje tvorbě shluků (agregátů). [9], [18], [19]

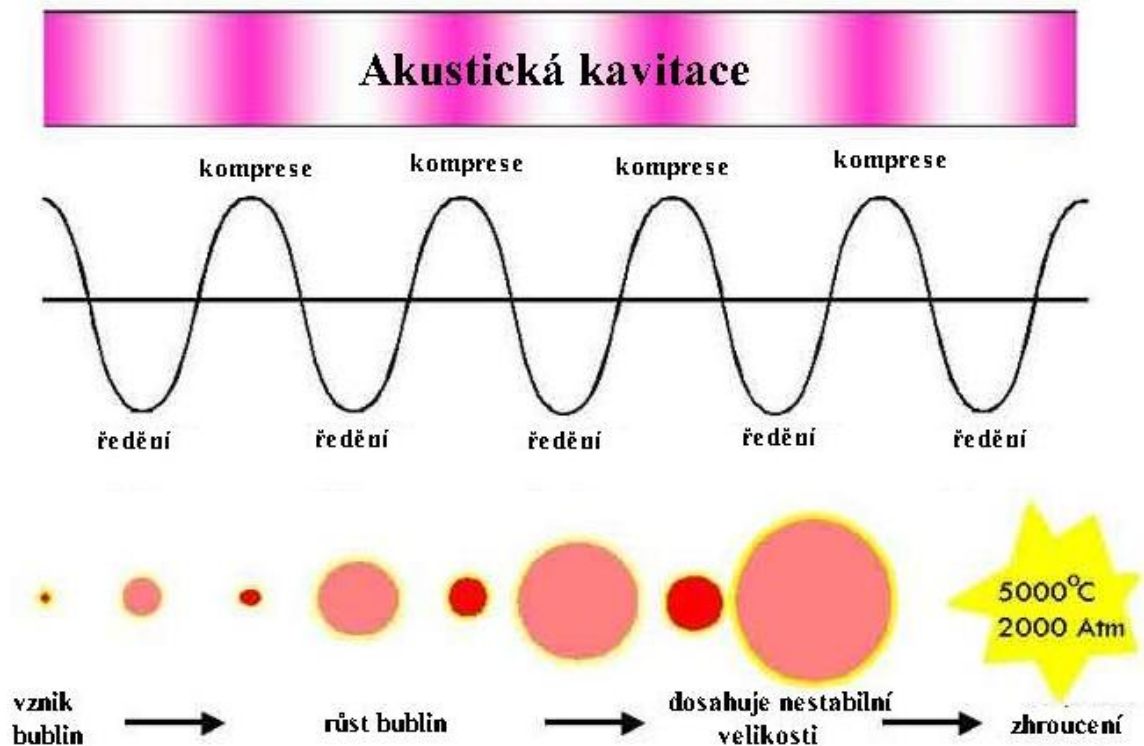
3.5 Vliv ultrazvuku na CNT

Použití ultrazvuku v různých průmyslových odvětvích je velmi široké, což vyplývá z jeho fyzikálních vlastností. Frekvence ultrazvuku je značně vyšší než frekvence slyšitelných zvuků, a naopak vlnové délky ultrazvuku jsou značně menší než u slyšitelných zvuků. Díky tomu se ultrazvukové vlny šíří přímočaře (podobně jako světlo). Jelikož má ultrazvuk malou vlnovou délku, vznikají při jeho šíření zvukové stíny. Ultrazvukové vlny se mohou šířit ve tvaru úzkých paprsků, které se podobají světelným. Mohou se odrážet, lámat a zaostřovat, přičemž platí zákony geometrické optiky. [20]

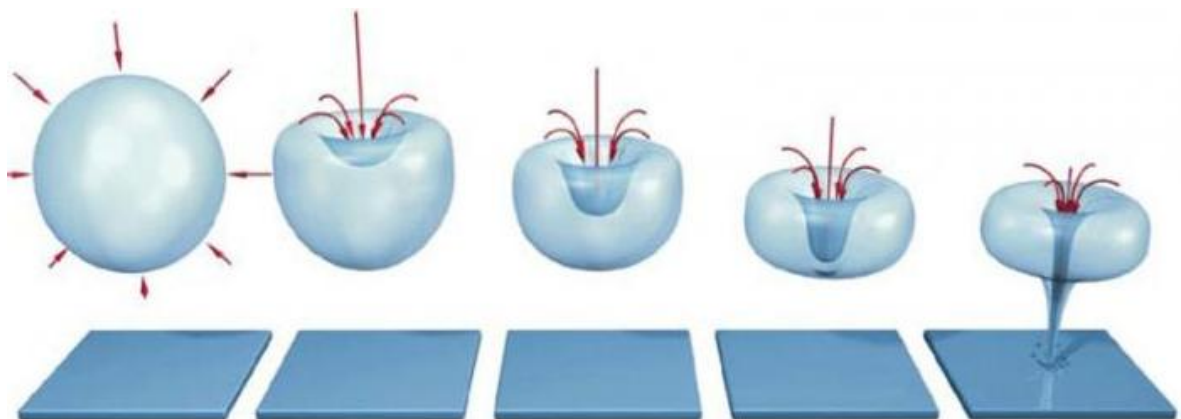
Při šíření zvukových vln v kapalinách nebo plynech vzniká následkem střídavého zhuštění a zředění prostřední *přídavný tlak*, který se klade na původní tlak, existující v daném prostředí i za nepřítomnosti vzduchu (např. atmosférický tlak). Přídavný tlak souvisí s intenzitou zvuku a nazývá se zvukový tlak. U ultrazvuku mohou přídavné tlaky v důsledku velké intenzity dosáhnout značných velikostí. Například při průchodu ultrazvuku střední intenzity ($3-5 \text{ W/cm}^2$) vodou vzniká přídavný tlak o velikosti několika atmosfér. Tak velký zvukový tlak v kapalině vede k novému jevu, který nazýváme kavitace. [20]

Zvukový tlak má v okamžiku zhuštění kladnou hodnotu, na kapalinu působí všestranný tlak několika atmosfér, avšak v okamžiku zředění má zvukový tlak hodnotu zápornou a na kapalinu působí roztažné síly, které vyvolávají porušení soudržnosti kapaliny. Vzniká v místech snížené soudržnosti kapaliny tam, kde jsou v kapalině malé plynové bublinky nebo částičky nečistot. V důsledku porušení soudržnosti vzniká v kapalině řada malých dutin, které nazýváme kavitační zárodky. Jejich existence je krátká a s hlukem zanikají. Při tom vznikají značně velké síly (okamžité tlaky), ty mohou dosáhnout velikosti tlaku několika tisíc atmosfér [2000 Atm.(0,20265 GPa)]. To je doprovázeno velkým zvýšením teploty [5000 K (4726,85°C)]. Velké tlaky vznikají při zániku kavitačních zárodků a mohou vést k mechanickému rozrušení povrchu pevného tělesa v blízkosti kavitačních bublin. [20]

Bublinky mohou zanikat explozivně nebo inplosivně.



Obr. č. 13 Akustická kavitace, vznik bublin [21]



Obr. č. 14 Zánik bublin [22]

Při syntéze nanočástic je s výhodou aplikován ultrazvuk, který vede ke snížení velikosti částic, což vede k celkovému sjednocení velikosti částic. Nepříjemnou vlastností je schopnost k tvorbě aglomerátů (shluků). S pomocí ultrazvuku (kavitace) je možné tyto aglomeráty rozrušit a zajistit tak dobrou dispergaci nanomateriálů (uhlíkové nanotrubičky – CNT, nano-jíly, oxidy kovů ... atd.) v maticích (voda, EtOH, oleje, polymery, epoxidové pryskyřice ... atd.). Je zřejmé, že rovnoměrnost velikosti nanočástic a homogenní rozptýlení v matici zvýší kvalitativní parametry produktů. [23]

4 TERMOELEKTRICKÝ GENERÁTOR (TEG)

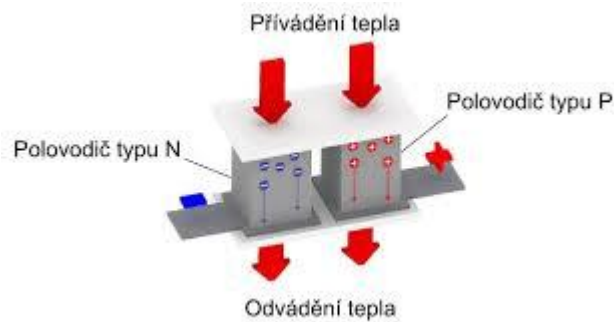
Termoelektrické jevy umožňují přímou přeměnu tepla na elektřinu nebo transportovat teplo nižší úrovně na vyšší úroveň. Jevy probíhají v pevných látkách a "pracovní tekutinou", jsou nosiče elektrického náboje. Termoelektrická zařízení:

- jsou spolehlivé (obvykle více než 100.000 hodin ustáleného provozu) a tichý provoz, protože nemají žádné mechanické pohyblivé části a vyžadují podstatně méně údržby
- jsou jednoduché, kompaktní a bezpečné
- mají velmi malé rozměry a prakticky nic neváží
- jsou schopné provozu při zvýšených teplotách
- jsou vhodné pro malé a vzdálené aplikace pro typické venkovské napájení, kde je omezený zdroj elektřiny
- jsou šetrné k životnímu prostředí
- nejsou závislé na poloze
- jsou flexibilním zdrojem energie [26], [28]

Vzhledem k nízké účinnosti termoelektrické přeměny (obvykle ~ 5%) při výrobě elektrické energie, jsou tato zařízení využívána omezeně. Samostatně pracující tzv. termoelektrické generátory (TEG) jako zdroje elektrické energie, tuto vyrobenou energii spotřebovávají pro svůj provoz, pouze ve specifických oblastech, kde není přístup nebo jedná-li se o nebezpečnou oblast. [23]

4.1 Termoelektrická výroba elektrické energie

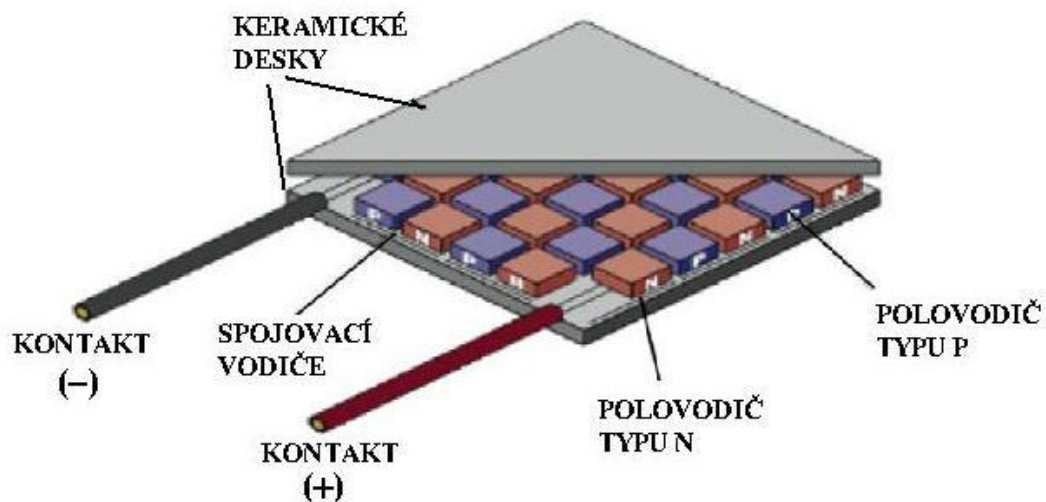
Termoelektrická energie je založena na fenoménu "Seebeckova efektu", který objevil Thomas Seebeck v roce 1821. Základním konstrukčním prvkem termoelektrického zařízení je termoelektrická dvojice (obr. č. 15),



Obr. č. 15 Termoelektrická dvojice [24]

tvořené polovodičovým přechodem p-n. V principu jde o to, že pokud p-n přechod přivede teplo, dochází v polovodičích k přerozdělení velkého náboje. V *polovodiči typu n* dochází k pohybu elektronů, v *polovodiči typu p* k pohybu kladných děr. Tyto náboje se následně koncentrují u chladnějších konců polovodičů, mezi kterými dochází ke vzniku rozdílu potenciálů. Dojde-li k uzavření vytvořeného obvodu, dochází k pohybu elektronů přes přechod a průtoku elektrického proudu. [23]

Pro získání většího napětí jsou dvojice spojovány elektricky do série. Z hlediska přestupu tepla paralelně a tvoří tzv. termoelektrické moduly. Moduly mohou být různě prostorově uspořádány. Průmyslově nejběžněji uspořádaný modul je na obr. č. 16.



Obr. č. 16 Termoelektrický modul TEG 5W [25]

Velikosti běžných termoelektrických zařízení se liší od 3 mm^2 o tloušťce 4 mm až 75 mm^2 o 5 mm tloušťce. Většinou termoelektrické moduly nejsou větší než 50 mm dlouhé v důsledku mechanického kritéria. Výška jedné desky termoelektrického modulu se pohybuje od 1 do 5 mm. Moduly obsahují 3-127 termočlánků. Výkon pro většinu komerčně dostup-

ných termoelektrických generátorů elektrické energie se pohybuje v rozmezí od mikrowattů do multi-kilowattů. Např. standardní termoelektrický modul skládající se ze 71 termočlánků, o velikosti 75mm^2 , produkuje elektrickou energii ve výši cca 19 W. Moduly neppracují samostatně. Přívod a odvod tepla zajišťují výměníky. V závislosti na typu aplikace může být zdrojem a nosičem tepla pevná látka, kapalina nebo plyn. Průchodem tepla termoelektrickým modulem je generováno napětí, po připojení na zátěž elektrický výkon. Vzhledem k tomu, že větší část tepla prochází přes modul bez užitku, je účinnost takového zařízení malá, a proto se využívá v nízko-výkonových aplikacích, kde není zdroj elektrické energie nebo je dodávka elektřiny nestabilní. Zdrojem může být např. lidské tělo, odpadní teplo spalovacích motorů (výfuky) a kotlů na tuhá paliva (komíny), procesory počítačů nebo jiné tepelné zdroje. [24]

4.2 Koeficient termoelektrické účinnosti přeměny odpadního tepla

Koeficient termoelektrické účinnosti označujeme ZT . Jde o bezrozměrnou veličinu popisující efektivitu termoelektrické přeměny. Je definován:

$$ZT = S^2T/(\lambda\rho) \quad (5)$$

S - termosíla, λ - tepelná vodivost [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], ρ - měrný elektrický odpor [$\Omega\cdot\text{m}$] a T – termodynamická teplota [K]. [26], [28]

Nebo také pomocí výkonu termoelektrického článku Z :

$$Z = \alpha^2 / kR \quad (6)$$

Z - termoelektrický materiál z měření, α - Seebeckův koeficient [$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$], R - elektrický odpor (inverzní elektrická vodivost), a k - celková tepelná vodivost [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

$$S = \Delta V/\Delta T \quad (7)$$

ΔT - teplotní gradient vzniklý přenosem tepla vedením. Vzniklé ΔU v důsledku teplotního gradientu. Generované napětí může být kladné i záporné (materiály se zápornou termosílou jsou typ n a kladnou termosílkou typ p). [26]

Tento model může být bezrozměrný, vynásobením T^Δ (průměr absolutní teplota teplé a studené desky termoelektrického modulu), to znamená:

$$ZT^\Delta = \alpha^2 T^\Delta / kR \quad (8)$$

$$T^{\Delta} = (T_H + T_L) / 2. \quad (9)$$

T^{Δ} -průměrná teplota mezi studenou a teplou deskou, T_L - teplota studeného kontaktu, T_H - teplota teplého kontaktu.

Termín α^2/R se označuje jako faktor elektrické energie. Obecně platí, že termoelektrický generátor energie vykazuje nízkou účinnost vzhledem k relativně malému modulu ($ZT^{\Delta} \leq 1$) v současnosti k dispozici termoelektrických materiálů. Účinnost konverze termoelektrického generátoru energie je definován jako poměr výkonu dodaného tepla na horké části termoelektrického zařízení, je dána:

$$\eta = W_e / Q_H \quad (10)$$

Účinnost – η , W_e – elektrická síla, Q_H – rychlost přestupu tepla od zdroje.

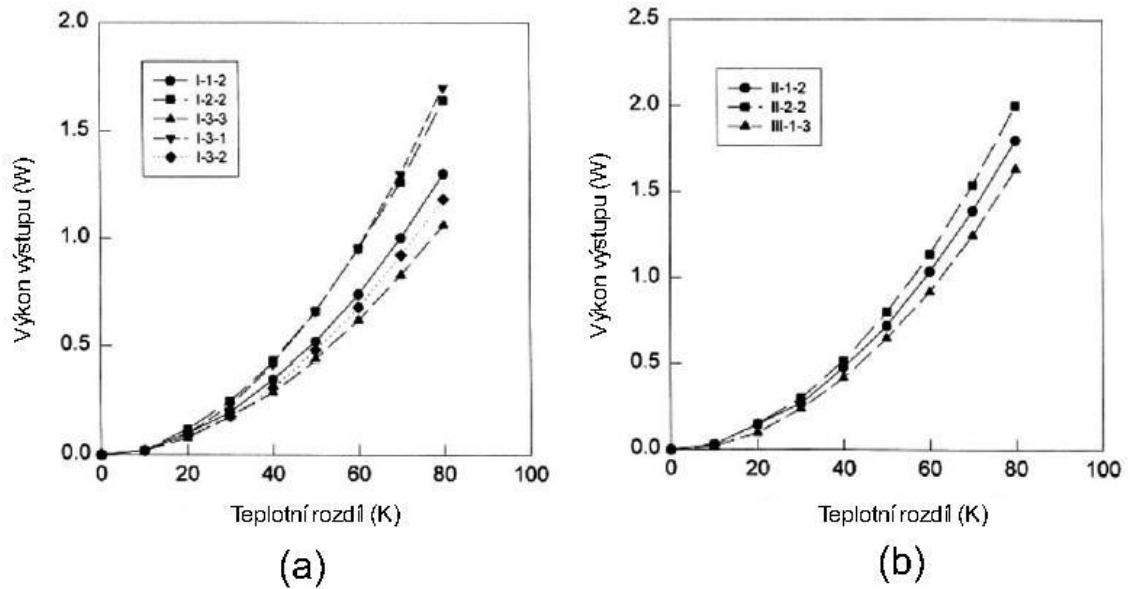
Omezení druhého zákona termodynamiky, ideální (absolutní maximum) účinnost termoelektrického výkonu generátoru působí jako reverze tepla motoru Carnot, účinnost je dána:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (11)$$

Maximální účinnost konverze nevratné termoelektrický generátor energie lze odhadnout pomocí:

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \left[\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_L/T_H} \right] \quad (12)$$

Hodnota modulu je zpravidla úměrná účinnosti konverze. Bezrozměrný výraz ZT^{Δ} je proto velmi vhodné pro porovnávání údaje potenciálu účinnosti konverze z modulů využívajících různé termoelektrické materiály. Je zřejmé, že zvýšením ΔT poskytuje odpovídající zvýšení dostupného tepla pro konverzi, jak bylo řečeno u účinnosti Carnot s velikostí, ΔT jsou výhodné. Například, termoelektrický materiál s průměrným modulem $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ by měl převodní účinnost přibližně 23%, při provozu na rozdílu teplot 600K.

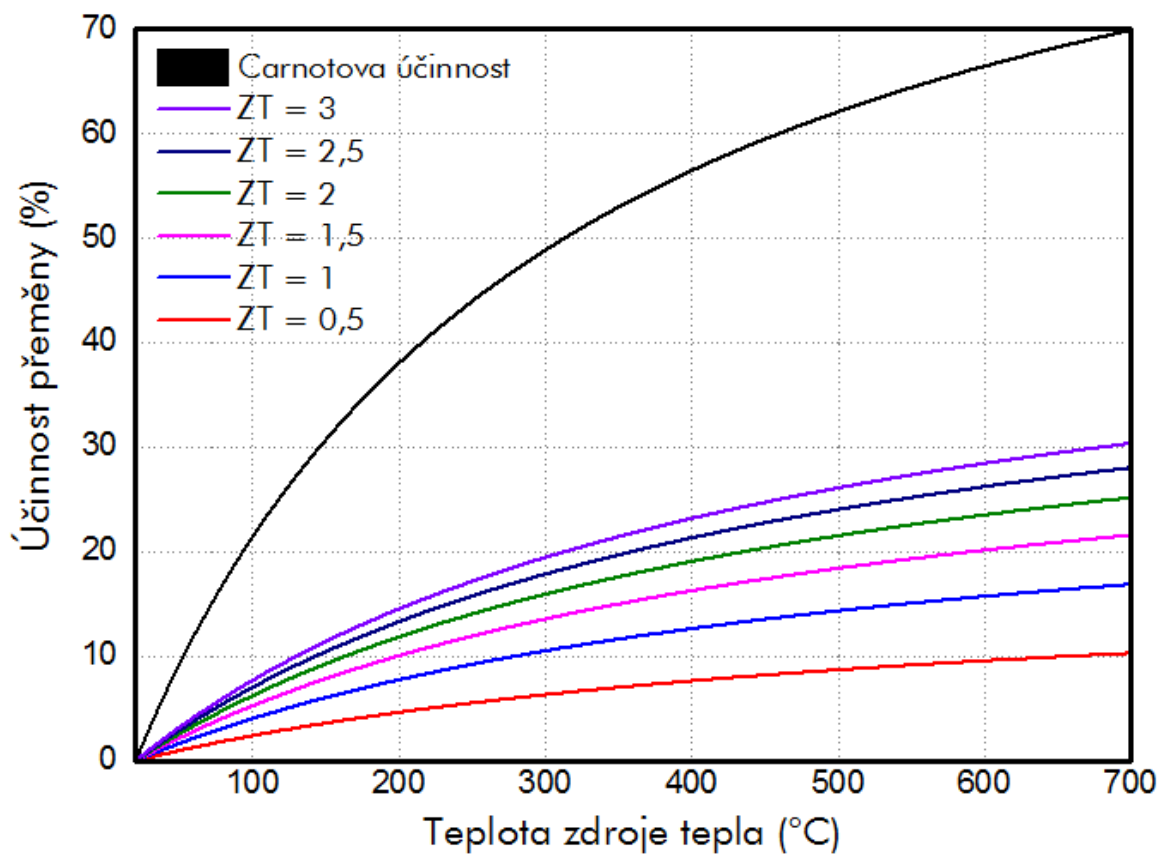


Obr. č. 17 Maximální výkon jako funkce teploty [27]

Moduly I - 127 termočlánků, II – 31 termočlánků, III – 50 termočlánků.

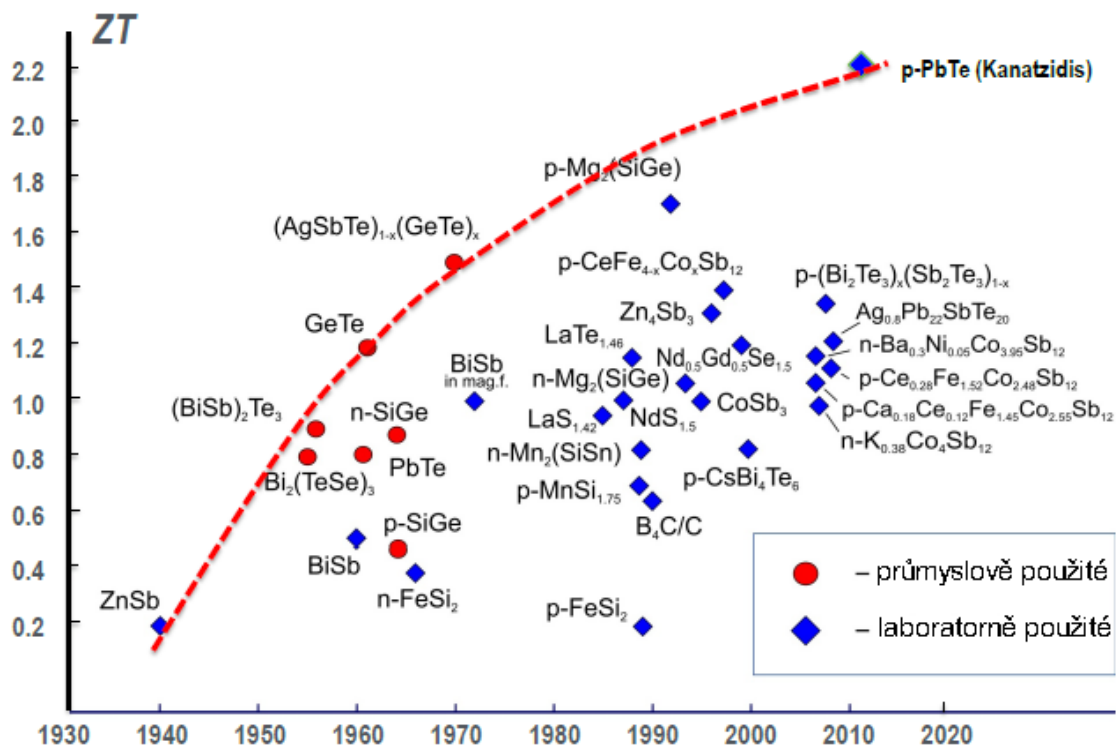
Nejlepší termodynamické vlastnosti vykazuje materiál, který má co největší termosílu, a co s nejnižším měrným elektrickým odporem a tepelnou vodivostí. Splněním těchto podmínek najednou je velmi obtížné, protože tyto veličiny jsou silně spjaté. Pro dosažení co nejlepších transportních vlastností je třeba optimalizovat mikrostrukturu. To lze aplikováním různých teplotních programů, změnou velikosti částic (mletí), aplikováním vysokých teplot a tlaků během lisování tablet a řadou homovalentních a heterovalentních substitucí. Byl prokázán vliv lisovacího tlaku na výslednou hustotu vzorků a s tím spjatými termoelektrickými vlastnostmi. [26]

Účinnost termoelektrické přeměny je dána použitými materiály. Pro vyjádření její velikosti koeficientem ZT , který popisuje charakteristické vlastnosti použitého polovodičového materiálu a vliv pracovních teplot (obr. č. 18).



Obr. č. 18 Účinnost přeměny v závislosti na teplotě [24]

Běžně dostupné termoelektrické materiály mají parametr $ZT \leq 1$, a proto i malou účinnost. V nízkoteplotních aplikacích okolo 5%. Složitější segmentované moduly mohou dosahovat 10%. Laboratorně připravované materiály mají vyšší koeficient ZT a mohou dosahovat vyšších účinností (obr. č. 19).



Obr. č. 19 Účinnost průmyslově používaných a laboratorně vyvíjených termoelektrických materiálů [24]

Nízká účinnost neodsuzuje "termoelektřinu" v nízko-výkonových aplikacích. Je nevýhodná při hromadné produkci elektrické energie. Termoelektrické aplikace využívající tepla s vyšším potenciálem pouze v případě, kdy neexistují vhodnější způsoby přeměn. U využívání odpadního tepla o teplotách nižších než 140°C zvyšuje schopnost termoelektrické přeměny prosadit se. [23]

4.3 Nové materiály pro termoelektrické generátory

V dnešní době, kdy jsou polovodičové materiály finančně náročné, a jejich zásoba je omezená, nabízí se varianta kompozitu, který se bude skládat z polymeru (nevodivá složka) a nanotrubic (vodivá složka). Výsledkem je materiál podobný vlastnostem polovodičů (polovodič), ale bude pravděpodobně lehčí, ohebný, snadněji zpracovatelný a s potenciálem být levnější. Z uhlíkových nanotrubic s polymerem lze vyrobit tenké fólie vykazující termoelektrický účinek, ale s nízkou hodnotou ZT (0,02). V důsledku heterogenní struktury, která umožňuje mírné oddělení termoelektrických parametrů, vede ke zvýšenému ZT. Nevýhodou je maximální teplota ΔT , která je hlavně omezena teplotou tání polymeru.

4.3.1 Kompozit CNT / PVDF

Předmětem zkoumání byl kompozit z MWCNT a polyvynilidenfluorid (PVDF).

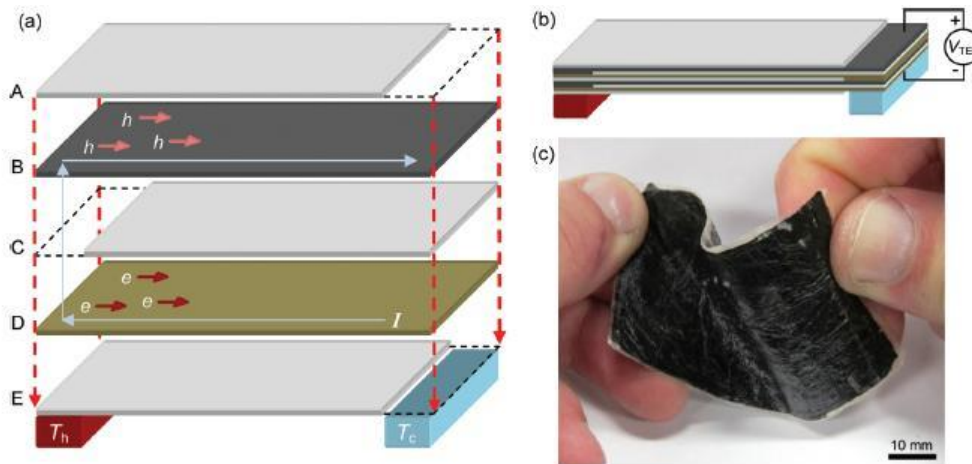
Z kompozitu byly vytvořeny moduly, které se na sebe ukládány po vrstvách. Každý modul přispíval svým termoelektrickým napětím k celkovému výkonu termoelektrického generátoru. Byl použit vztah mezi Seebeckovým koeficientem α a elektrickou vodivostí σ vzhledem ke koncentraci nosiče a mobility. Tyto konkurenční faktory zahrnují účinník $\alpha^2\sigma$ v bezrozměrném čísle:

$$ZT=(\alpha^2\sigma/\kappa)T, \quad (13)$$

kde κ je tepelná vodivost a T je teplota. V současnosti mají termoelektrické kompozity (CNT/ polymer) $ZT \approx 0,02$ a účinník $25 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$, zatímco Bi_2Te_3 má $ZT \approx 1$ a účinník $7\,800 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$. [27]

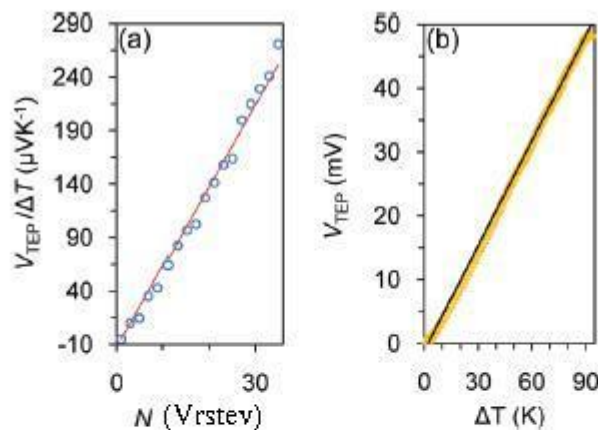
Při této úrovni výkonu by to vyžadovalo kompozitní termoelektrický modul cca 500 cm^2 , aby generoval dostatek energie pro spuštění náramkových hodinek s $\Delta T \approx 10$ vytvořenou tělesným teplem. Energie na jednotku hmotnost pro Bi_2Te_3 je asi 232 mWg^{-1} , zatímco proud CNT z kompozitu má sílu na jednotku hmotnosti 60 mW g^{-1} , ale má potenciál dosáhnout vysoko až na 1300 mW g^{-1} , pokud dosáhneme $ZT \approx 0,2$. Pokud jsou CNT/polymerové kompozity vyrobené ve velkém měřítku, náklady by mohly být tak nízké, že by odpovídaly 1 dolaru/watt z důvodu snadné výroby a nízkým nákladům na materiál, zatímco v současné době vyrobené Bi_2Te_3 kompozity odpovídají 7 dolarům/watt. [27]

Materiály v této studii byly z polyvynilidenfluorid (PVDF), s 95 nebo 20 % CNT hm. pro vodivé vrstvy, a čistý PVDF pro izolační vrstvy. Výsledný film byl o tloušťce 25-40 μm , zatímco celková tloušťka modulu byla závislá na celkovém počtu vrstev. Počet kompletovaných vrstev je dána $N = n_n + n_p$, kde n_n a n_p jsou počet n -typu a p -typu vrstvy. Je-li materiál předmětem rozdílu teplot $\Delta T = T_h - T_c$ rovnoběžné s povrchem, jak je znázorněno na obr. 21b, nosiče náboje (otvory h , nebo elektrony e) cestují ze strany T_h na stranu T_c vzhledem k Seebeckově jevu a generovanému termoelektrickému napětí je schopnost zdroje tepla produkovat dostatečné ΔT ve všech vrstvách N . Vzhledem k tomu, V_{TEP} je úměrná ΔT , se zvyšující se ΔT má za následek zvýšený V_{TEP} výstupu, který je znázorněn na obr. 22b. Vytvoření vícevrstvé fólie (obr. 21a) proběhlo zalisováním při teplotě tání polymeru (cca 450 K). [28], [29]



(a) Uspořádání vrstev pro vícevrstvé textilie. CNT / PVDF vodivostní vrstvy (B, D), se střídají mezi izolačními vrstvami z PVDF (A, C, E). Každá další vodivá vrstva obsahuje p-typ CNT (B), zatímco jiné mohou obsahovat n-typu CNT (D). Kratší izolační vrstvy umožňují střídání P / N spojů při navrstvení a zahřívá k teplotě tání polymeru (450K), kdy dojde ke spojení vrstev. Vrstva-D se může opakovat k dosažení požadované vodivosti počtem vrstev N. Je-li film vystaven teplotním spádu ΔT , nosičů náboje (díry h, nebo elektrony e), může migrovat od T_h na T_c , což vede k termoelektrickému proudu.
 (b) Výsledné termoelektrické napětí V_{TEP} lze číst přes konce z první a poslední vodivostní vrstvy.
 (c) termoelektrický materiál zůstává pružný a lehký.

Obr. č. 20 Termoelektrický generátor z vrstvených fólií [28]



(a) Termoelektrické napětí generované na $1K \Delta T$ oproti počtu vodivostních vrstev N ve vícevrstvě filmu sestaveného z 95 hm% CNT / PVDF jednotlivé fólie. Vhodné vypočítat podle vztahu 1 při pokojové teplotě, Seebeckův koeficient $\alpha_n = -5,04 \text{ mV K}^{-1}$ a $\alpha_p = 10.05 \text{ μV K}^{-1}$.

(b) V_{TEP} proti ΔT pro 72 vrstev tkaniny. T_c se udržovala teplotě místnosti, přičemž T_h se zvýší na 390 K, přičemž v tomto okamžiku se materiál nakrátko zkratoval v důsledku tání PVDF. Plná čára ukazuje, že V_{TEP} lineárně roste s $V_{TEP} / \Delta T$ hodnotě 550 uV K^{-1} .

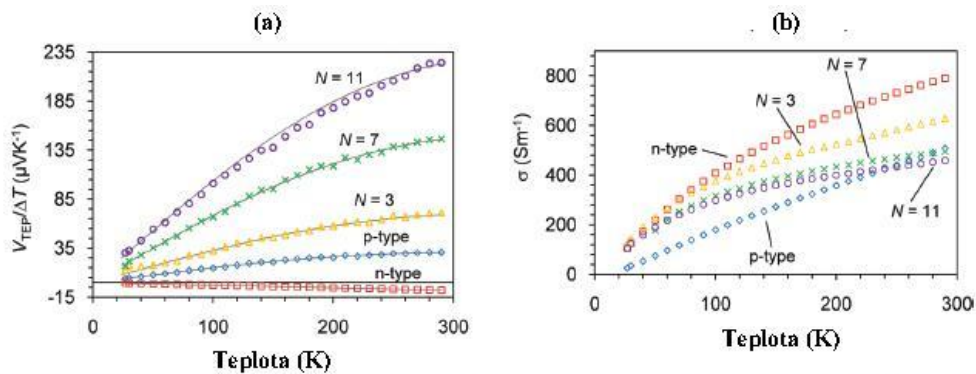
Obr. č. 21 Závislost V_{TEP} na počtu vrstev a ΔT [28]

Na 72 vrstev byl použit $V_{\text{TEP}} / \Delta T = 550 \mu\text{V K}^{-1}$ vede k 51 mV Výstup na $\Delta T = 95 \text{ K}$. Limitujícím faktorem pro ΔT je dosažení teploty $T_h = 390 \text{ K}$, protože v tomto okamžiku se začíná polymer deformovat, což vede k ohrožení vícevrstvé struktury materiálu. Teplota závisí chování $V_{\text{TEP}}/\Delta T$ je také důležité, protože látky budou podléhat různým teplotám v průběhu použití. Teplotní závislost $V_{\text{TEP}}/\Delta T$ při 20% hmotnostních jednovrstvých nanotrubic byla zaznamenána z měření pro různý počet N vrstev na obr. č. 23a. [28]

Pozorovaná teplotní chování závislá na α je pro jednotlivé filmy typická u CNT kompozitních filmů ze vztahu:

$$\alpha(T) = bT + cT^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+D}} \right], \quad (14)$$

kde b a c jsou konstanty pro kovové a polovodičového příspěvku, T_0 - konstanta vztahující se k energii rozdílu pro přeskočení mezi nanotrubičkami, d – hodnota přeskočení, které závisí na morfologii mezi kontakty trubiček. $T^{-1/2}$ termín exponenciálně reprezentuje potlačení polovodičového příspěvek na α při nízké T . U vícevrstevných bylo vypočteno s použitím jednovrstvých CNT n-typu vrstvy a p-typu vrstvy z rovnice pro $\alpha(T)$, kde k určení, $\alpha_n(T)$ a $\alpha_p(T)$, spolu s odpovídajícími hodnotami n_n a n_p pro výpočet $V_{\text{TEP}} / \Delta T$ pomocí ekvivalentní hodnoty je vypočtena z rovnice pro V_{TEP} na pokojovou teplotu, Seebeckův koeficient $10,05 \text{ mV K}^{-1}$ pro α_p a $-5,04 \text{ mV K}^{-1}$ pro α_n . Experimentální hodnoty $V_{\text{TEP}} / \Delta T$ byly pečlivě sledovány, aby se vypočítali bez měřitelného poklesu. V_{TEP} se zvyšuje s počtem N vrstev. [28]



(a) Teplotní závislost V_{TEP} pro $N=3, 7, 11$ vrstev materiálu při 20% hm. SWCNT / PVDF p-typy a n-typy fólie

(b) Teplotní závislost elektrické vodivosti pro $N=3, 7, 11$ vrstev materiálu při 20% hm. SWCNT / PVDF p-typy a n-typy fólie.

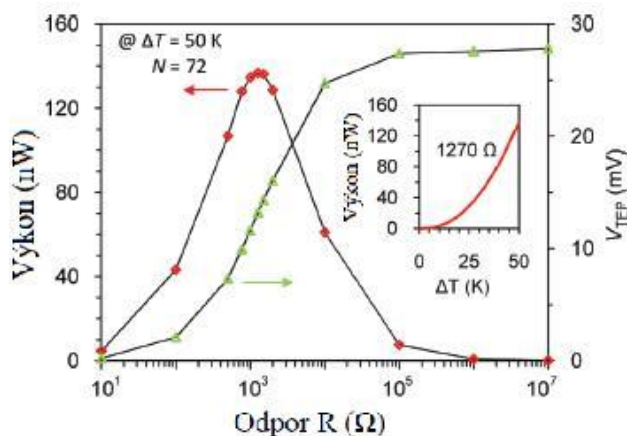
Obr. č. 22 Teplotní závislosti kompozitu SWCNT (20%hm.)/PVDF pro N vrstev [29]

Pokles σ je s největší pravděpodobností v důsledku snížené CNT koncentrace v oblasti p/n spojení. Pokles σ by mohly být odstraněny tím, že se vytvoří jednotlivé fólie v jednom kontinuálním pásu se střídajícími se p-typy a n-typy, a jejich skládáním střídavě, nebo odpařením vysoce vodivostního materiálu, jako je oxid india na části fólie, který se tvoří spojením. [28]

Bylo provedeno měření napájení na 72 vrstev fólie pro několik různých zatížení odporů a výsledky jsou uvedeny v Obr. 25. ΔT byla udržována na bezpečné provozní teplotě 50 K, aby se zabránilo deformaci nosné konstrukce při vysokých teplotách. Při maximálním generovaném výkonu 137 nW došlo k zatížení vnitřní struktury odporem 1270 Ω . V tomto odporu zátěže byl výkon V_{TEP} 13 mV ve srovnání s otevřeným obvodem V_{TEP} 26 mV při stejné ΔT . Nad 1270 Ω , V_{TEP} nadále roste, se blíží napětí naprázdno, ale p-typ snižuje odpor zátěže. Výkon jako funkce z ΔT na odporu zátěže 1270 Ω je znázorněno na Obr. 25 a vykazuje čtvercový chování vzhledem k lineárnímu vztahu mezi V_{TEP} a ΔT , jak je vidět na obr. 22b.

Jsou-li požadovány vyšší úrovně výkonu, ΔT by mohla být zvýšena (znázorněno na obr. 25), počtem vrstev se může zvýšit za předpokladu, že zdroj tepla může dodávat dostatečné ΔT . Pro materiály složené z 300 vrstev a vystaveného na $\Delta T = 100$ K, teoretický výkon by mohl být stejně vysoký jako 5 μW . Další zlepšení výkonu by mohlo být prováděno prostřednictvím optimalizace ZT u fólií. Tím by mohlo být dosaženo zlepšení Seebeckova

koeficientu prostřednictvím chemické úpravy nanotrubiček, zvýšením elektrické vodivosti pomocí vodivých polymerů, nebo snížení tepelné vodivosti. [28]



Termoelektrický výkon a napětí generované 72 vrstvami materiálu při $\Delta T = 50\text{K}$, při různém zatížení odporem. K výkonu 137 nW dojde při odporu 1270Ω . Vložený graf ukazuje závislost výkonu na ΔT při zatížení odporem 1270Ω . Toto chování se očekává vzhledem k lineárnímu trendu V_{TEF} proti ΔT na obr. č. 22b a vztahu $P = V^2/R$.

Obr. č. 23 Závislost výkonu na zatížení odporem [28]

4.3.2 Kompozit CNT / PVAc

Tato studie ukazuje, že elektrická vodivost může být výrazně zvýšena vytvořením dispergované CNT v kompozitu, zatímco tepelná vodivost a termoelektrická síla zůstávají relativně necitlivé na koncentraci plniva. Dispergací nanotrubic je možné naladit vlastnosti ve prospěch vyššího termoelektrického čísla. S koncentrací CNT 20% hmotnostních, tyto kompozity vykazují elektrickou vodivost 4800 S/m , tepelná vodivost $0,34\text{ W/m}\cdot\text{K}$ a termoelektrické číslo (ZT) je větší než $0,006$ při pokojové teplotě. [30]

Polymer pro kompozit byl vyroben polyvinylacetátu (PVAc) homopolymerní emulze, která měla 55% pevných látek ve vodě. PVAc zde využívá širokou distribuci velikosti částic $0,14\text{-}3,5\text{ }\mu\text{m}$ v průměru a střední průměr 650 nm . CNT, které jsou směsí jedno, dvou a třístěnných nanotrubic, které byly začleněny do PVAc. Arabská guma (GA) byla použita ke stabilizaci CNT ve vodě za účelem přípravy kompozitu. Suché CNT se spojí s 2 hm.% GA za pomoci ultrazvuku po dobu 15 minut při 50W (poměr CNT: GA, 1:1). Bylo připraveno osm různých vzorků o koncentraci CNT (0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 10 a 20 % hm.) v PVAc. Vzorky byly sušeny ve formách po dobu 2 dnů a po té 24 hodin ve vakuovém exsikátoru, aby se odstranila zbytková voda. Ze vzorků byly vykrájeny kousky $30\text{mm}\times 7\text{mm}$ o tloušťce t ($t \sim 0,16\text{-}0,24\text{ mm}$) a zavěšeny mezi dvěma termoelektrickými zařízeními pro vytvoření

teplotních gradientů, 20 mm od sebe. Termoelektrické zařízení, ve kterém jsou elektricky zapojeny do série ke zdroji napětí, mají vrchní a spodní stranu, která může být studená nebo teplá při průchodu elektrického proudu. Přepnutím na horní a spodní část jednoho ze dvou zařízení a změnou dodávky proudu, teplotní gradient vzorku se může měnit. Dva T – typy termočlánků na obou koncích vzorku byly připojeny do obvodu stříbrnou barvou, současně se měří teplotní rozdíly a termoelektrické napětí (pomocí připojení mědi do termočlánku) v celém vzorku. Mělo by být poznat, zdali je konec vzorku chlazen nebo vytápěn, termoelektrické napětí generované z měděného vodiče ruší termoelektrické napětí generované vzorkem (termoelektrická síla mědi při 300 K je tak malá, že $\sim 1,83$ mV/K). Zatímco teplotní gradient se měnil do 10°C , termoelektrické napětí bylo měřeno tak, aby se získala termoelektrická síla (S) ze sklonu:

$$S = \Delta V_{\text{TE}} / \Delta T, \quad (15)$$

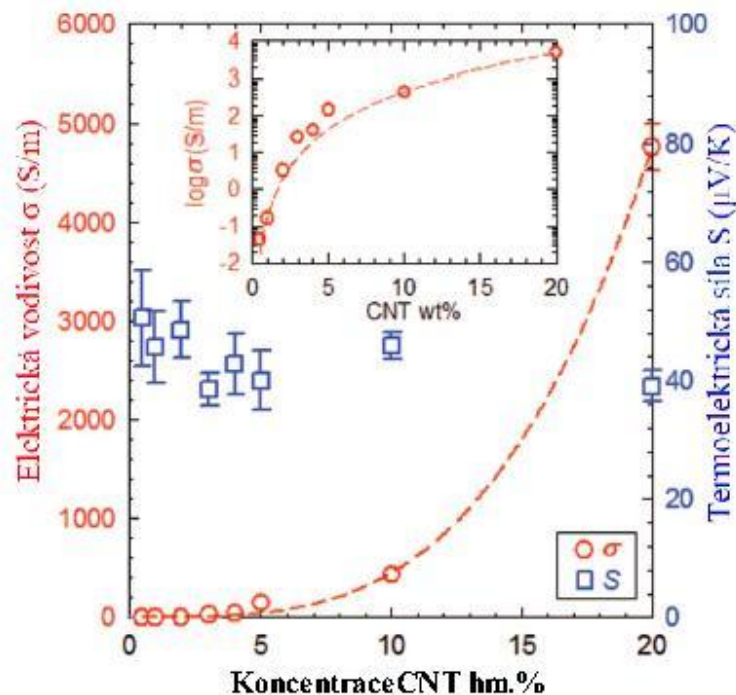
kde V_{TE} a T jsou teploty termoelektrického napětí. Vzhledem k tomu, že dva parametry podléhaly silné korelaci, to minimalizuje nepřesnosti, které mohly být přítomny v důsledku nepatrných rozdílů mikrostruktur a koncentrací CNT v celém vzorku. [30]

Další sada kruhových vzorků o průměru 26,87 mm byly připraveny pro tepelné měření vodivosti. Tyto vzorky byly upnuty mezi dvěma válcovými tyčemi z nerezavějící oceli, jejichž konce byly vyhřívány a ochlazovány v daném pořadí, pro vytváření teplotních přechodů podél směru tloušťky vzorku. Řady pěti termočlánků byly vloženy podél axiálního směru každé tyče a slouží k určení q a ΔT , tepelná vodivost ve vztahu

$$G_{\text{th}} = q / \Delta T, \quad (16)$$

kde G_{th} a q jsou tepelná vodivost na jednotku plochy ($\text{W/K}\cdot\text{m}^2$) a teplo (W/m^2). Teplotní rozdíl ΔT byl typicky ~ 3 K. Tepelná vodivost (k) vzorku byla získána z $k = t \times G_{\text{TH}}$, kde t je tloušťka vzorku. Aby se zabránilo konvekcím tepla a ztrátám zářením na životní prostředí, byly pruty zabaleny tepelným izolačním krytem. Tepelná vodivost byla ve výsledku stejná až do 5% hm. CNT, u 20% hm. $\sim 1,5$ krát větší, než je vzorek s 0,5 % hm. To znamená, že koncentrace elektricky vodivého plniva může být zvýšena, aniž by se výrazně zvýšila tepelná vodivost, což je příznivé pro zlepšování termoelektrického výkonu ZT. [30]

Všechny naměřené hodnoty jsou zobrazeny na ob. č. 24.



Elektrická vodivost (značeno červenými kruhy) a termoska (značeno modrými čtverečky) 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 20 % hm. CNT v kompozitu při pokojové teplotě. Červená přerušovaná čára pro elektrickou vodivost je tvořena třemi parametry. Vložený je lineární logaritmický graf elektrické vodivosti jako funkce zastoupení CNT v hm.%.

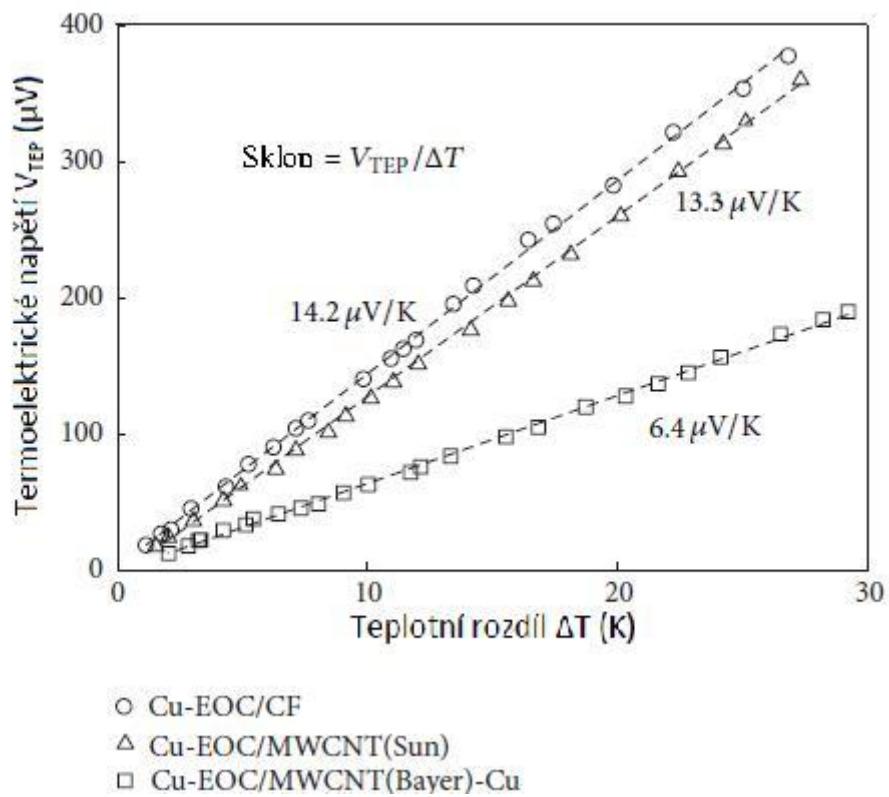
Obr. č. 24 Závislost σ a S na koncentraci plniva CNT v kompozitu s PVAc [30]

4.3.3 Kompozit CNT / EOC

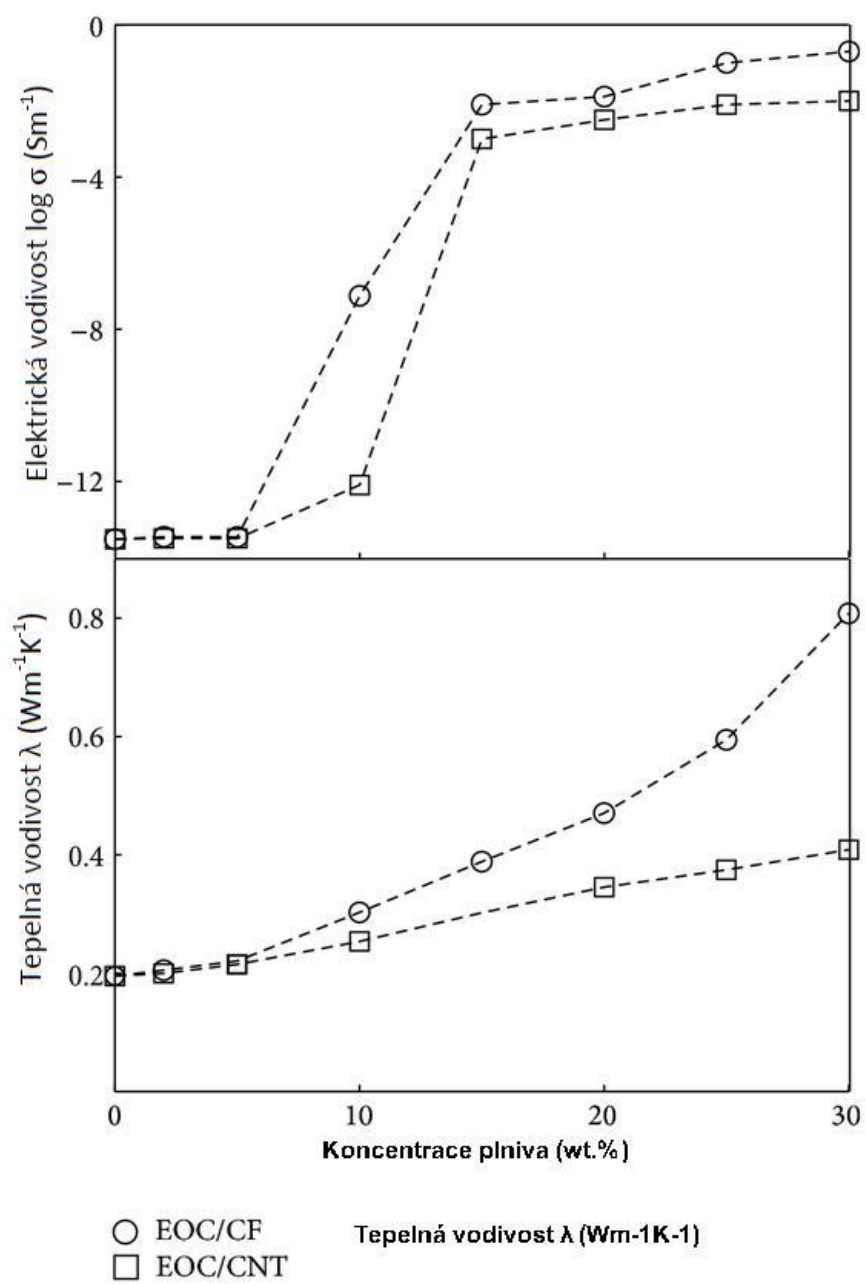
Použitý ethylen-oktenový kopolymer (EOC) měl obsah 45% wt. Oktenu. Kompozity byly připraveny disperzací za pomoci termostatické ultrazvukové lázně z MWCNT nebo CNF a 5% roztoku EOC v toluenu po dobu 3 hodin a 80°C. Zvolená koncentrace nanotrubic byla 30% hm. Výsledná disperze byla vysrážena v acetonu. Vysušené fólie vylisovány při 100°C. Vzorčky pro měření byly o průměru 20 mm a tloušťce 2mm. Vyhodnocené výsledky v tabulce č. 1, obr. č. 25 a vodivostní závislost na ob. č. 26. [31]

Tabulka č. 2 Termoelektrické vlastnosti vzorků. Elektrická vodivost σ , tepelná vodivost λ , termoelektrická síla S , účinník $S^2\sigma$, koeficient účinnosti ZT [31]

| Vzorek | σ (S/m) | λ (W/mK) | S ($\mu\text{V/K}$) | $S^2\sigma$ ($\mu\text{W/mK}^2$) | ZT |
|------------------|----------------|------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|
| CNT/EOC | 0,21 | 0,8081 | 14,2 | $4,2 \times 10^{-5}$ | $1,5 \times 10^{-2}$ |
| MWCNT(Sun)/EOC | 0,13 | 0,4087 | 13,3 | $2,3 \times 10^{-5}$ | $1,6 \times 10^{-2}$ |
| MWCNT(Bayer)/EOC | 0,12 | 0,2859 | 6,4 | $4,9 \times 10^{-5}$ | $5,0 \times 10^{-2}$ |



Obr. č. 25 Závislost generovaného napětí v závislosti na ΔT u kompozitů s 30% hm. CNT [31]



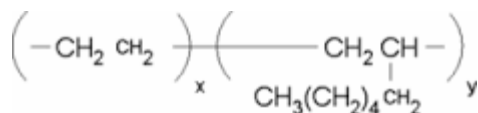
Obr. č. 26 Elektrická a tepelná vodivost závislá na koncentraci plniva v kompozitech EOC/CF a EOC/CNT [31]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ LÁTKY A APARÁTY

Pro experimentální část byly použity tyto látky:

- Etylen-okten kopolymer s 45 %wt. (Engage 8842) od firmy Dow Chemicals o hustotě 0,8595 g/cm³.



- MWCNT (China) vyrobené depozicí par od firmy Sun Nanotech Co., Ltd., Čína s čistotou >90% a elektrickým odporem 0,12 Ωcm. Velikost CNT 10-60nm a délka 10μm-3nm s maximálním poměrem cca 300.
- MWCNT (Baytubes C70P) vyrobené depozicí par od firmy Bayer Material Science AG, Německo s čistotou >95% s vnějším průměrem ~13 nm, vnitřní průměrem ~4nm a délkou > 1 nm. Hustota 45-95 kg/m³.
- Siga Pro Aceton – technické rozpouštědlo o hustotě 0,790 g/cm³. Teplota varu 55,8-56,6°C.
- Toluén o hustotě 0,8669 g/cm³. Teplota varu 110,2°C.
- KMnO₄ v pevném skupenství; H₂SO₄ o koncentraci 0,5M; HNO₃ koncentrovaná; HCl; destilovaná voda; PH papírky, PET fólie

Pro experimentální část byly použity tyto aparáty:

- Termostatická ultrazvuková lázeň BANDELIN Sonorex DIGITEC DT 103 H o objemu 4l.
- Digitální multimetr Keithley model 2000.
- Horkovzdušná sušárna BINDER.
- Ruční vyhřívání/chlazený lis, lisovací formy.
- Reflux – Dimrothův chladič.
- Stopky.
- Standartní laboratorní vybavení.

6 ÚPRAVA CNT OXIDACÍ

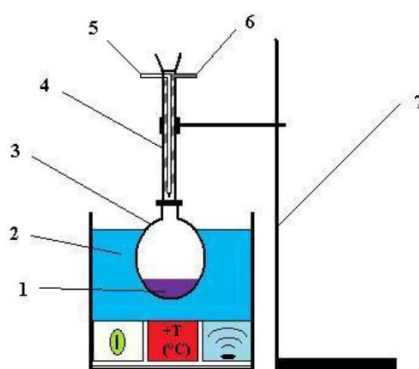
Oxidace CNT pomocí HNO_3

Na analytických vahách byl navážen vzorek 2g CNT China, který byl převeden do frakční baňky se zábrusem o objemu 500 ml. Baňka byla doplněna 250 ml koncentrované HNO_3 a přesunuta do ultrazvukové (sonikační) lázně o teplotě 140 °C. Na baňku byl zapojen spirálový chladič. Směs byla těmito podmínkám vystavena po dobu 15 hodin. Výsledný produkt byl filtrován na filtračním kelímku a proplachován destilovanou vodou do neutrálního pH. Následovalo sušení v sušárně při 70 °C po dobu 24 hodin.

Oxidace CNT pomocí KMnO_4

Na analytických vahách byly naváženy 2g CNT China, 5g KMnO_4 , tyto vzorky byly převedeny do frakční baňky se zábrusem o objemu 500 ml. Baňka byla doplněna 250 ml 0,5M H_2SO_4 a přesunuta do ultrazvukové lázně o teplotě 85 °C. Na baňku byl zapojen spirálový chladič. Směs byla těmito podmínkám vystavena po dobu 18 hodin.

Výsledný produkt byl filtrován na filtračním kelímku, propláchnut koncentrovanou HCl (rozpuštění vzniklého burelu) a proplachován destilovanou vodou do neutrálního pH. Následovalo sušení v sušárně při 70 °C po dobu 24 hodin.



- | | |
|--|---------------------|
| 1- Vzorek | 5- Chladič vstup |
| 2- Vodní lázeň s ohřevem a ultrazvukem | 6- Chladič výstup |
| 3- Varná baňka 500 ml | 7- Stojan s držákem |
| 4- Chladič | |

Obr. č. 27 Aparatura ultrazvukové lázně

7 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ EOC S CNT

7.1 Příprava 5%ho roztoku EOC

Na přípravu 5% hmotnostního roztoku EOC potřebujeme polymer a rozpouštědlo toluen.

Navážíme 14,7 g EOC, který převedeme do frakční baňky o objemu 500 ml a doplníme toluenen o váze 264,6g nebo objemu 305,3 ml ($\rho=0,8669 \text{ g/cm}^3$). Celkem 294g směsi.

Výslednou směs umístíme do ultrazvukové lázně (Obr. č. 28), kde zahříváme na 60°C po dobu 5 hodin. Po ukončení a ochlazení přelijeme do nádoby se zábrusem a opatříme zátkou, abychom zabránili odpařování toluenu.

7.2 Příprava kompozitů

Na přípravu 30% hmotnostního kompozitu o výsledné váze 3,5 gramů je zapotřebí připravit a navážit:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| CNT (oxidovaná / neoxidovaná forma) | 1,05g |
| Polymer EOC | 2,45g |

Připravíme čtyři vzorky dle následující tabulky:

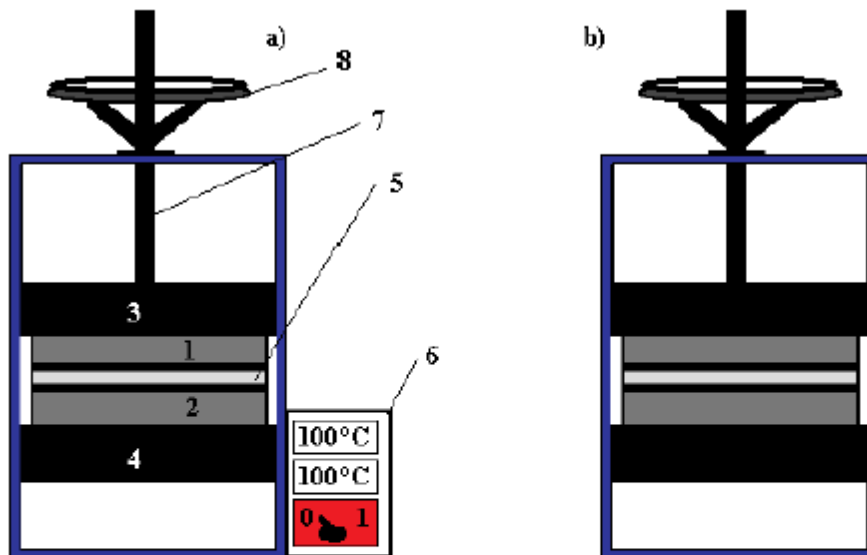
Tabulka č. 3 Příprava kompozitů

| Vzorek | 5% roztok EOC (g) | CNTChina HNO ₃ (g) | CNT China KMnO ₄ (g) | CNT China čisté (g) | CNT C70 (g) |
|--------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------|
| č. 1 | 49 | 1,05 | X | X | X |
| č. 2 | 49 | X | 1,05 | X | X |
| č. 3 | 49 | X | X | 1,05 | X |
| č. 4 | 49 | X | X | X | 1,05 |

Postupně navážíme jednotlivé vzorky na analytických vahách o složení 1,05g vodivého plniva a 49g 5% hmotnostního roztoku EOC do frakční baňky se zábrusem o objemu 500 ml. Následně umístíme do ultrazvukové lázně obr. č. 28. Ohříváme na 80 °C po dobu 4 hodin. Po uplynutí této doby vysrážíme vzorek v kádince se 750 ml acetonu. Pracujeme v latexových rukavicích. Vysrážený vzorek ručně vyždímáme a s označením sušíme v sušárně při teplotě 70 °C do úplného vysušení (cca 24 hodin).

7.3 Fáze lisování

Vysušené vzorky 2 krát přelisuujeme ve formě v ručním lisu při teplotě 100 °C po dobu 5 minut (ohřev) a fixujeme (chlazení) opět po dobu 5 minut. Forma se umístí mezi dvě kovové desky separované fólií zabraňující přilepení kompozitu k deskám.



a) Lis s ohřevem

- 1- Lisovací deska horní
- 2- Lisovací deska spodní
- 3- Horní deska s ohřevem
- 4- Spodní deska s ohřevem

b) Lis bez ohřevu

- 5- Forma mezi fólií zabraňující nalepení na lisovací desky
- 6- Ovládání ohřevu
- 7- Šroubovice
- 8- Mechanické ovládání posunu nahoru / dolů

Obr. č. 28 Ruční lis

Z přelísovaných vzorků vylisujeme vzorky ve tvaru koleček o průměru 20 mm a tloušťce 1,7 mm. Opět lisujeme v režimu 5 minut ohřev a 5 minut chlazení s přebytkem 10%.

$$V = \pi \times r^2 \times h, \text{ kde}$$

V – objem (cm³)

π – Ludolfovo číslo

r – poloměr (cm)

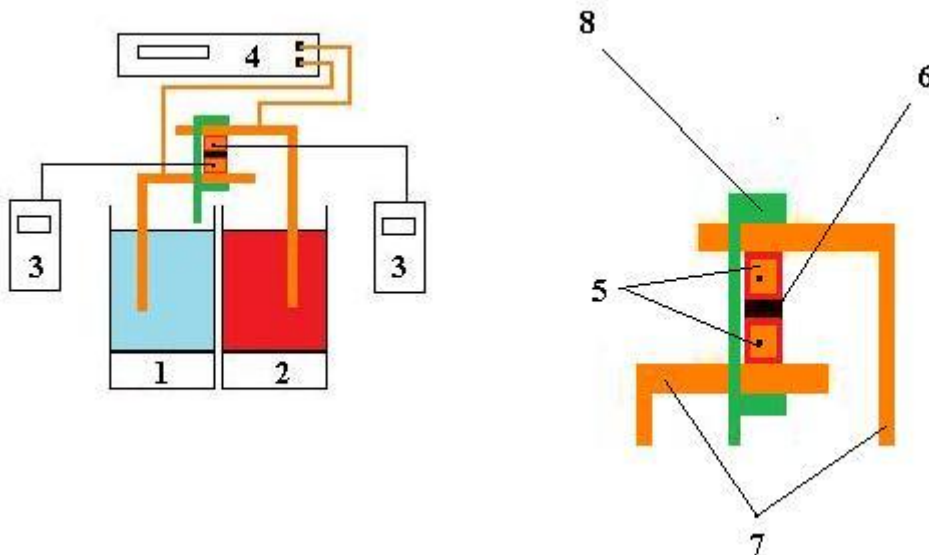
h – výška (cm)

$$V = 3,14 \times 0,1^2 \times 0,017 = 0,00053 \text{ cm}^3 \cong 0,53 \text{g, s přebytkem 10\% } 0,583 \text{g.}$$

8 ELEKTRICKÉ A TERMICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ

8.1 Měření termoelektrického napětí – postup

Přichystané vzorky se postupně umístí mezi měděné válečky s otvorem pro snímání teploty. Tyto válečky jsou umístěny mezi měděné elektrody, kde jedna je ponořena do lázně s ohřevem (médium silikonový olej) a druhá do lázně s chlazením (médium fridex). Obě lázně jsou neustále temperovány a promíchávány. Fixace válečků se vzorkem a elektrodami je zabezpečena tepelně a elektricky odizolovanou svorkou. Z elektrod se vyvedou pomocí měděné pásky kontakty pro snímání, které zajišťuje elektrický multimetr. Je snímáno napětí jednosměrné proudu (DC).



Obr. č. 29 Schéma zapojení pro měření termoelektrického napětí

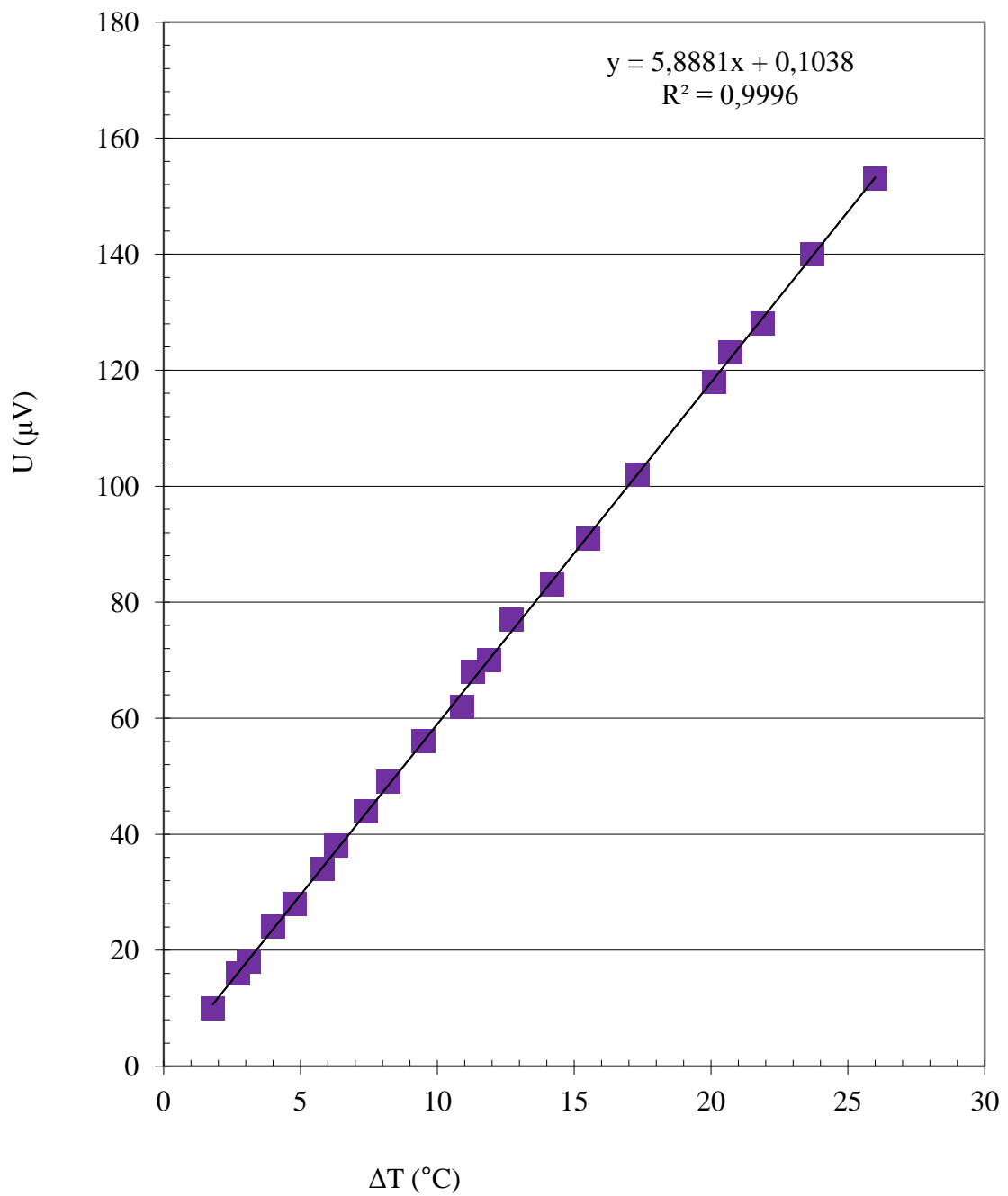
- | | |
|--------------------------------|---|
| 1- Lázeň chlazení | 5- Měděné válečky s otvorem pro snímání teploty |
| 2- Lázeň ohřev | 6- Vzorek |
| 3- Teploměr | 7- Měděné elektrody pro přenos tepla / chladu |
| 4- Multimetr pro měření napětí | 8- Tepelně odizolovaná svorka |

8.2 Měření termoelektrického napětí – výsledky

Výsledné naměřené hodnoty byly zaznamenány do následujících tabulek a grafů, kde T_1 – teplota ohřivané elektrody a T_2 – teplota chlazené elektrody.

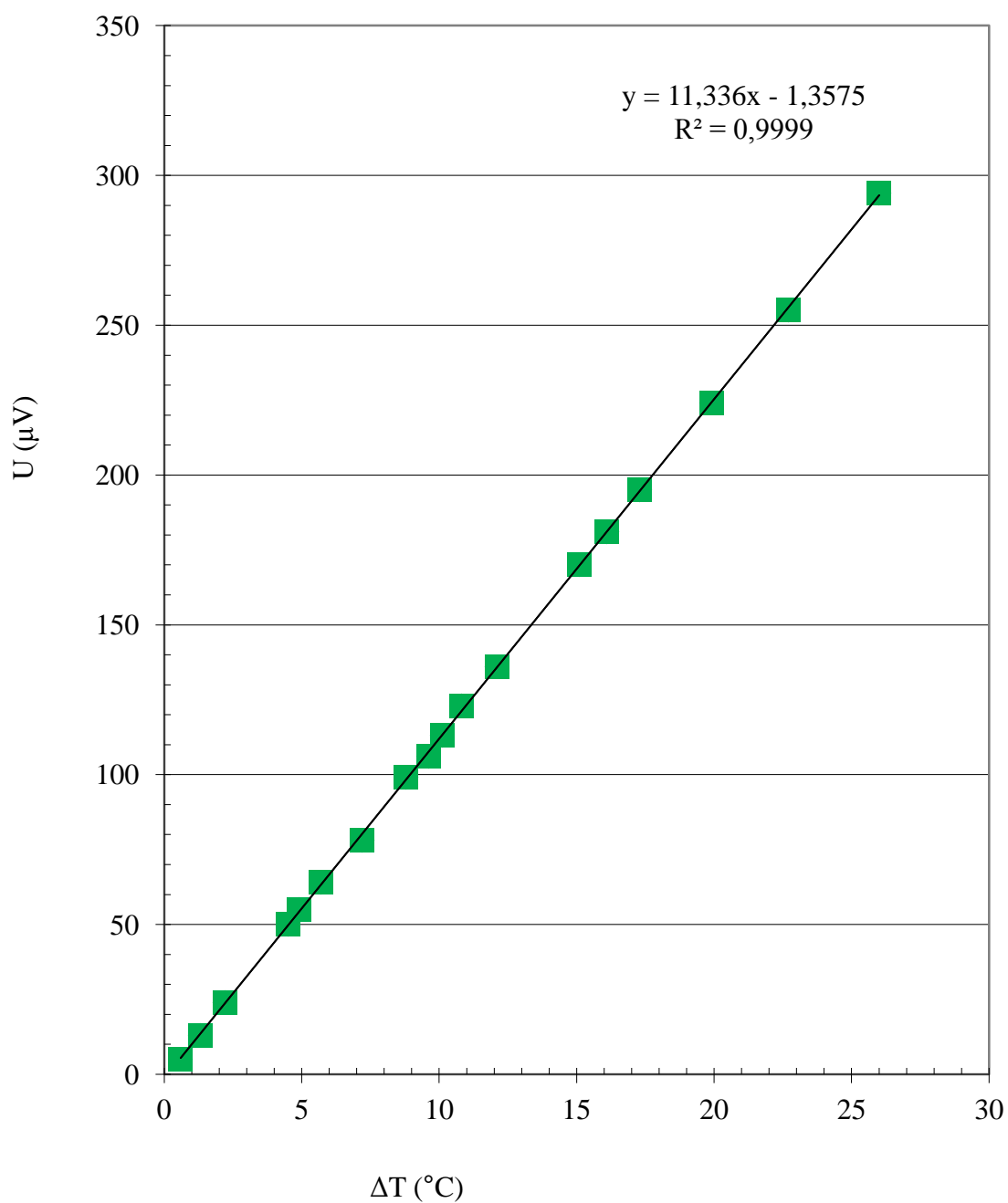
Tabulka č. 4 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT C70

| T1 (°C) | T2 (°C) | ΔT (°C) | U (μV) | U (mV) |
|---------|---------|-----------------|---------------|--------|
| 24,8 | 23 | 1,8 | 10 | 0,010 |
| 24,7 | 22 | 2,7 | 16 | 0,016 |
| 24,4 | 21,3 | 3,1 | 18 | 0,018 |
| 25 | 21 | 4,0 | 24 | 0,024 |
| 25,6 | 20,8 | 4,8 | 28 | 0,028 |
| 25,7 | 19,9 | 5,8 | 34 | 0,034 |
| 26 | 19,7 | 6,3 | 38 | 0,038 |
| 26,1 | 18,7 | 7,4 | 44 | 0,044 |
| 26,6 | 18,4 | 8,2 | 49 | 0,049 |
| 27 | 17,5 | 9,5 | 56 | 0,056 |
| 27,8 | 16,9 | 10,9 | 62 | 0,062 |
| 28 | 16,7 | 11,3 | 68 | 0,068 |
| 28,3 | 16,4 | 11,9 | 70 | 0,070 |
| 29 | 16,3 | 12,7 | 77 | 0,077 |
| 30,2 | 16 | 14,2 | 83 | 0,083 |
| 31,4 | 15,9 | 15,5 | 91 | 0,091 |
| 33 | 15,7 | 17,3 | 102 | 0,102 |
| 35,6 | 15,5 | 20,1 | 118 | 0,118 |
| 36,1 | 15,4 | 20,7 | 123 | 0,123 |
| 37,2 | 15,3 | 21,9 | 128 | 0,128 |
| 38,7 | 15 | 23,7 | 140 | 0,140 |
| 40,8 | 14,8 | 26,0 | 153 | 0,153 |

Graf č. 1 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT C70Závislost ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu
EOC / CNT C70

Tabulka č. 5 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT China

| T1 (°C) | T2 (°C) | ΔT (°C) | U (μV) | U (mV) |
|---------|---------|-----------------|---------------|--------|
| 25,1 | 24,5 | 0,6 | 5 | 0,005 |
| 25,3 | 24,0 | 1,3 | 13 | 0,013 |
| 25,8 | 23,6 | 2,2 | 24 | 0,024 |
| 26,5 | 22,0 | 4,5 | 50 | 0,050 |
| 26,8 | 21,9 | 4,9 | 55 | 0,055 |
| 26,7 | 21,0 | 5,7 | 64 | 0,064 |
| 26,5 | 19,3 | 7,2 | 78 | 0,078 |
| 26,8 | 18,0 | 8,8 | 99 | 0,099 |
| 27,2 | 17,6 | 9,6 | 106 | 0,106 |
| 27,3 | 17,2 | 10,1 | 113 | 0,113 |
| 27,9 | 17,1 | 10,8 | 123 | 0,123 |
| 28,9 | 16,8 | 12,1 | 136 | 0,136 |
| 31,4 | 16,3 | 15,1 | 170 | 0,170 |
| 32,3 | 16,2 | 16,1 | 181 | 0,181 |
| 33,3 | 16,0 | 17,3 | 195 | 0,195 |
| 35,3 | 15,4 | 19,9 | 224 | 0,224 |
| 37,7 | 15,0 | 22,7 | 255 | 0,255 |
| 40,8 | 14,8 | 26,0 | 294 | 0,294 |

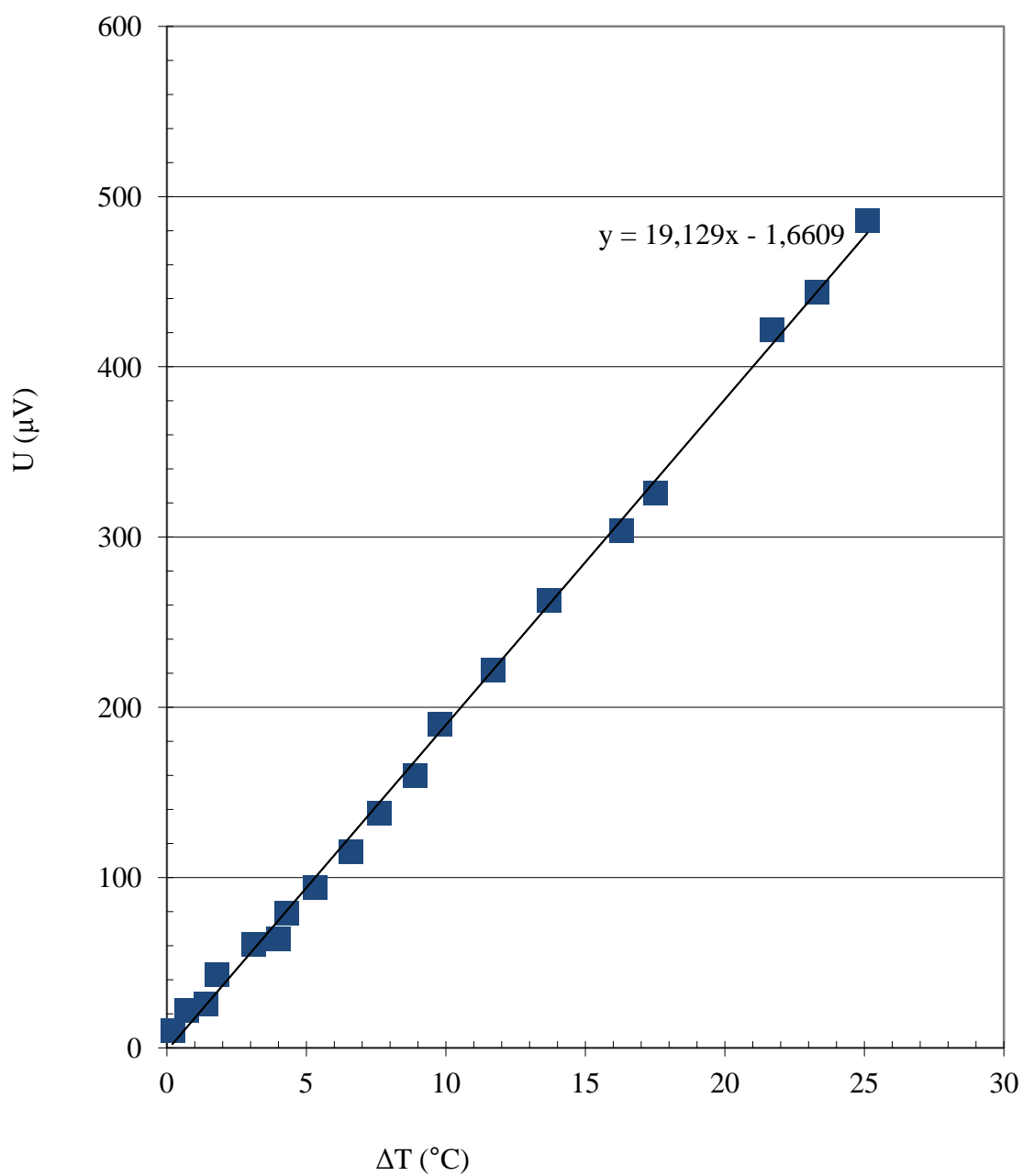
Graf č. 2 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT ChinaZávislost ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu
EOC / CNT China

Tabulka č. 6 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozituOEC / CNT China KMnO_4

| T1 (°C) | T2 (°C) | ΔT (°C) | U (μV) | U (mV) |
|---------|---------|-----------------|---------------------|--------|
| 22,2 | 22,0 | 0,2 | 10 | 0,010 |
| 22,0 | 21,3 | 0,7 | 22 | 0,022 |
| 23,0 | 21,6 | 1,4 | 26 | 0,026 |
| 23,2 | 21,4 | 1,8 | 43 | 0,043 |
| 23,8 | 20,7 | 3,1 | 61 | 0,061 |
| 23,9 | 19,9 | 4,0 | 64 | 0,064 |
| 24,0 | 19,7 | 4,3 | 79 | 0,079 |
| 24,0 | 18,7 | 5,3 | 94 | 0,094 |
| 24,0 | 17,4 | 6,6 | 115 | 0,115 |
| 24,2 | 16,6 | 7,6 | 138 | 0,138 |
| 24,3 | 15,4 | 8,9 | 160 | 0,160 |
| 24,7 | 14,9 | 9,8 | 190 | 0,190 |
| 27,3 | 15,6 | 11,7 | 222 | 0,222 |
| 30,1 | 16,4 | 13,7 | 263 | 0,263 |
| 33,7 | 17,4 | 16,3 | 304 | 0,304 |
| 35,4 | 17,9 | 17,5 | 326 | 0,326 |
| 41,2 | 19,5 | 21,7 | 422 | 0,422 |
| 43,5 | 20,2 | 23,3 | 444 | 0,444 |
| 43,7 | 18,6 | 25,1 | 486 | 0,486 |

Graf č. 3 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu OEC / CNT
China-KMO₄

Závislost ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu EOC
/ CNT China KMnO₄

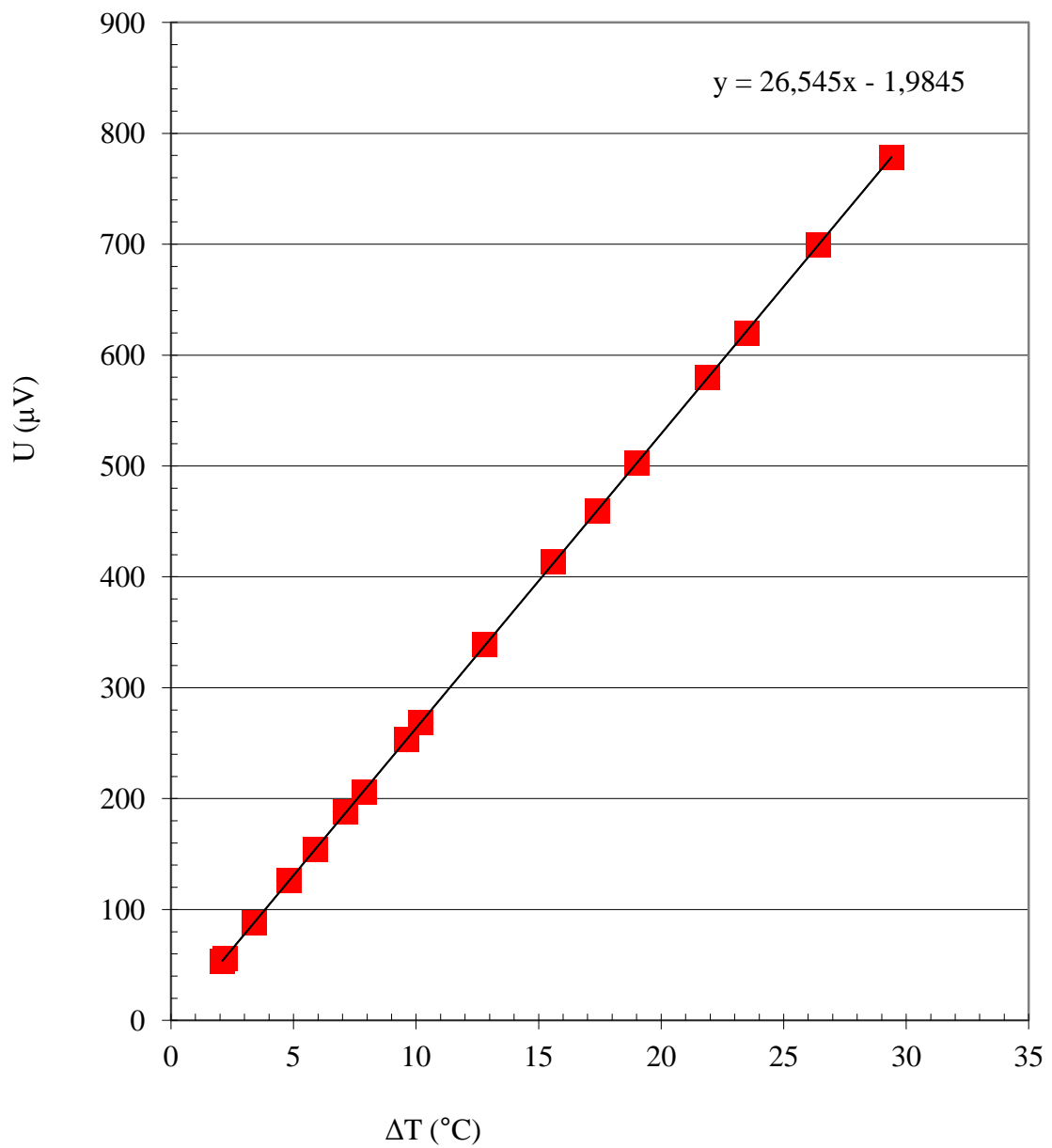


Tabulka č. 6 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozituOEC / CNT China HNO₃

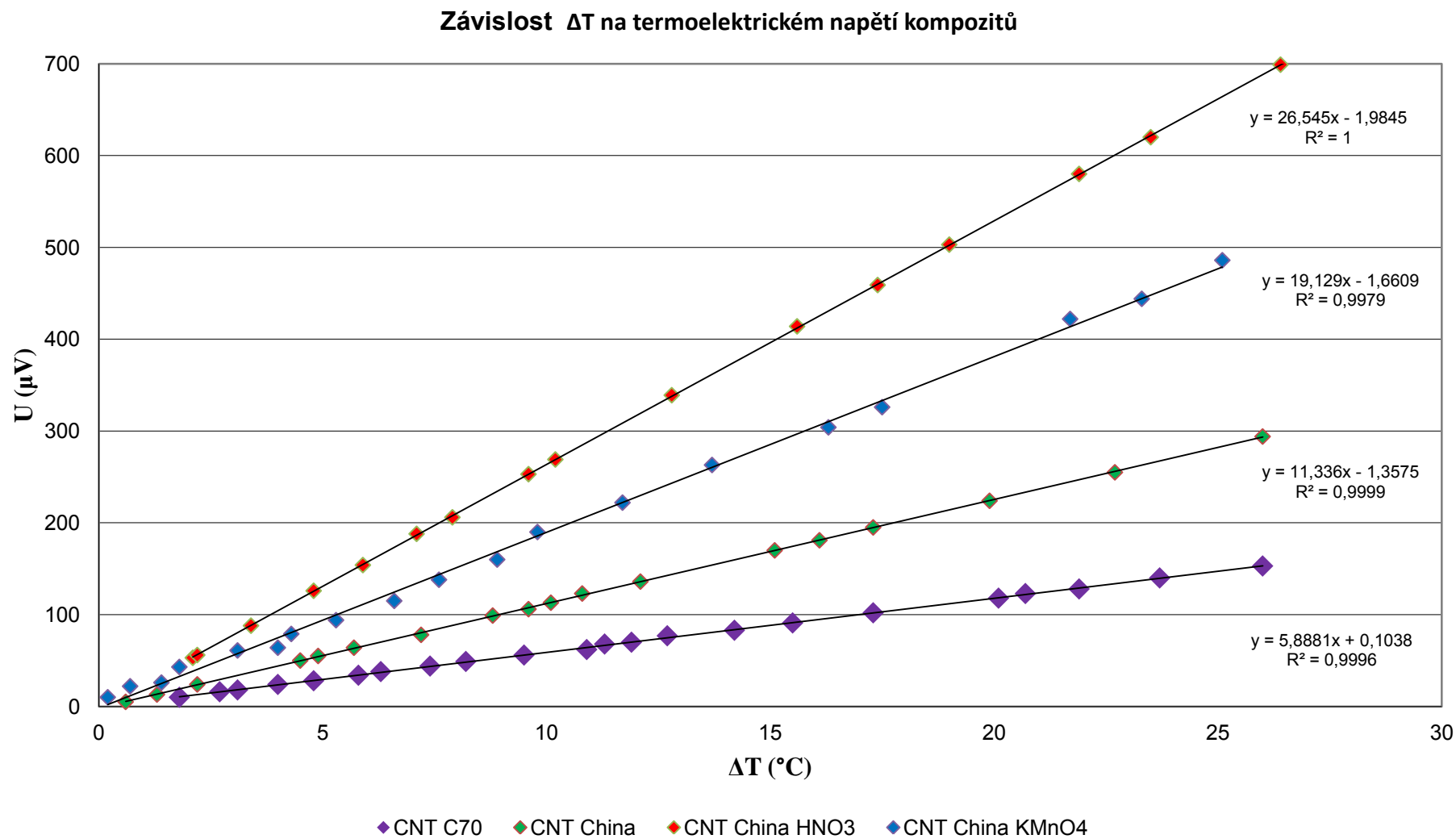
| T1 (°C) | T2 (°C) | ΔT (°C) | U (μV) | U (mV) |
|---------|---------|-----------------|---------------|--------|
| 22,4 | 20,3 | 2,1 | 53 | 0,053 |
| 22,3 | 20,1 | 2,2 | 56 | 0,056 |
| 23,0 | 19,6 | 3,4 | 88 | 0,088 |
| 23,8 | 19,0 | 4,8 | 126 | 0,126 |
| 23,9 | 18,0 | 5,9 | 154 | 0,154 |
| 24,1 | 17,0 | 7,1 | 188 | 0,188 |
| 24,4 | 16,5 | 7,9 | 206 | 0,206 |
| 24,6 | 15,0 | 9,6 | 253 | 0,253 |
| 24,8 | 14,6 | 10,2 | 269 | 0,269 |
| 27,1 | 14,3 | 12,8 | 339 | 0,339 |
| 29,6 | 14,0 | 15,6 | 414 | 0,414 |
| 31,2 | 13,8 | 17,4 | 459 | 0,459 |
| 32,4 | 13,4 | 19,0 | 503 | 0,503 |
| 35,1 | 13,2 | 21,9 | 580 | 0,580 |
| 36,5 | 13,0 | 23,5 | 620 | 0,620 |
| 39,2 | 12,8 | 26,4 | 699 | 0,699 |
| 42,0 | 12,6 | 29,4 | 778 | 0,778 |

Graf č. 4 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu
OEC / CNT China HNO₃

Závislost ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu
EOC / CNT China HNO₃

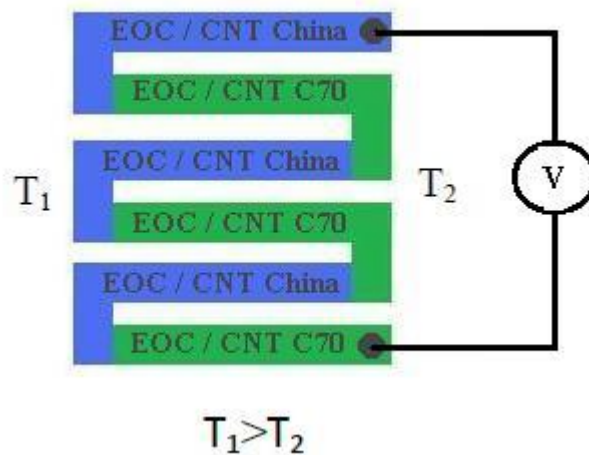


Graf č. 5 Výsledné závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitů OEC



9 TERMOELEKTRICKÝ GENERÁTOR Z KOMPOZITŮ

Pro hřebenový generátor byly vybrány kompozity z EOC/China (neupravené) a EOC/CNT C70 (neupravené).



Obr. č. 30 Schéma skládání a zapojení hřebenového generátoru

Generátor byl sestaven z vystřížených pásků rozlisované fólie a propojení bylo zabezpečeno přilnavostí fólie. Kontakty byly nalakovány pomocí stříbrného koloidního laku Dotite Silver Paint D-550. Velikost generátoru byla 25x25 mm.

Tabulka č. 7 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí generátoru z kompozitů EOC/CNT China - OEC/CNT C70

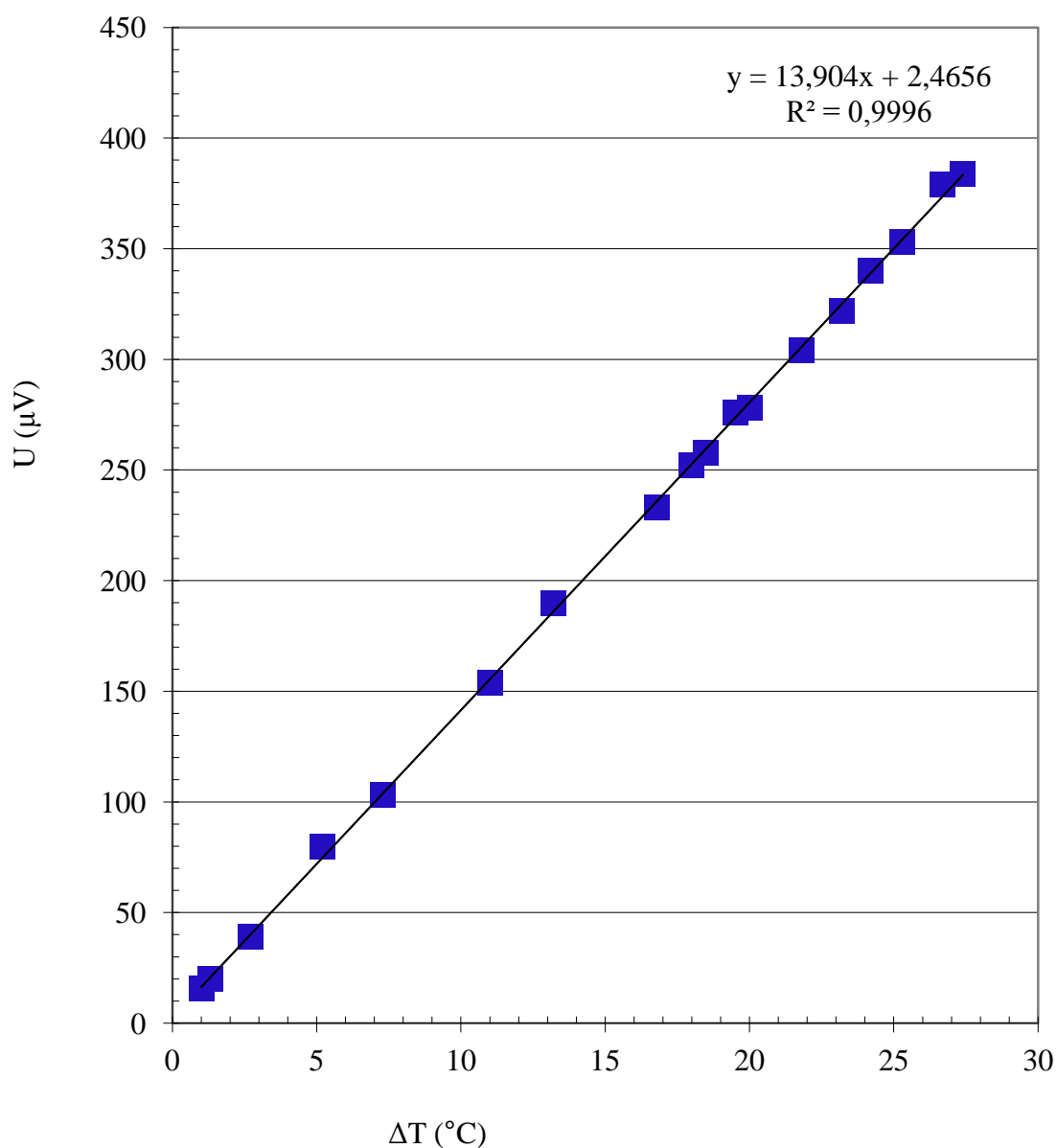
| T1 (°C) | T2 (°C) | ΔT (°C) | U (μV) | U (mV) |
|---------|---------|-----------------|---------------|--------|
| 23 | 22 | 1 | 15,6 | 0,0156 |
| 23,3 | 22 | 1,3 | 20 | 0,02 |
| 24,5 | 21,8 | 2,7 | 39 | 0,039 |
| 26,8 | 21,6 | 5,2 | 80 | 0,08 |
| 28,5 | 21,2 | 7,3 | 103 | 0,103 |
| 31 | 20 | 11 | 154 | 0,154 |
| 33 | 19,8 | 13,2 | 190 | 0,19 |
| 36,2 | 19,4 | 16,8 | 233 | 0,233 |
| 37 | 19 | 18 | 252 | 0,252 |
| 37,2 | 18,7 | 18,5 | 258 | 0,258 |
| 37,8 | 18,3 | 19,5 | 276 | 0,276 |
| 38 | 18 | 20 | 278 | 0,278 |
| 39 | 17,2 | 21,8 | 304 | 0,304 |
| 39,5 | 16,3 | 23,2 | 322 | 0,322 |
| 40 | 15,8 | 24,2 | 340 | 0,34 |
| 40,5 | 15,2 | 25,3 | 353 | 0,353 |
| 41,2 | 14,5 | 26,7 | 379 | 0,379 |
| 41,5 | 14,1 | 27,4 | 384 | 0,384 |

Tabulka č. 8 Genarované napětí TEG z EOC/CNT China - OEC/CNT C70 v závislosti na ΔT a počtu termoelektrických dvojic

| Napětí | ΔT 5°C | ΔT 10°C | ΔT 15°C | ΔT 20°C | ΔT 25°C | Počet termodvojic |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| μV | 72,0 | 141,5 | 211,0 | 280,5 | 350,1 | 3 |
| V | 0,000072 | 0,000142 | 0,000211 | 0,000281 | 0,000350 | 3 |

Graf č. 6 Výsledné závislosti ΔT na termoelektrickém napětí hřebenového generátoru z kompozitů OEC/ CNTChina – EOC/ CNT C70

Závislost ΔT na termotermoelektrickém napětí
hřebenového generátoru z
EOC /CNT China - EOC/CNT C70



9.1 Srovnání generovaného napětí EOC/CNT v závislosti na ΔT

Tabulka č. 9 Srovnání generovaného napětí CNT v závislosti na ΔT

| | ΔT 5°C | ΔT 10°C | ΔT 15°C | ΔT 20°C | ΔT 25°C |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| China KMnO ₄ ; U(μV) | 91,5 | 187,3 | 283,0 | 378,8 | 474,6 |
| China HNO ₃ ; U(μV) | 129,9 | 262,7 | 395,6 | 528,4 | 661,3 |
| China; U(μV) | 55,5 | 112,1 | 168,8 | 225,4 | 282,0 |
| C70; U(μV) | 29,5 | 59,0 | 88,4 | 117,9 | 147,3 |

| China 100% | ΔT 5°C | ΔT 10°C | ΔT 15°C | ΔT 20°C | ΔT 25°C | průměr |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| China KMnO ₄ ; U(μV) | 165,0 | 167,0 | 167,7 | 168,1 | 168,3 | 167,2 |
| China HNO ₃ ; U(μV) | 234,1 | 234,3 | 234,4 | 234,4 | 234,5 | 234,4 |
| China; U(μV) | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| C70; U(μV) | 53,3 | 52,6 | 52,4 | 52,3 | 52,2 | 52,6 |

10 ZÁVĚR

Byly připraveny kompozity z EOC a CNT čistých a oxidovaných forem při 30%ním hmotnostním plnění. Z měření vyplívá, že všechny tyto kompozity jsou schopny produkovat termoelektrické napětí. Nejnižší produkci vykazoval kompozit z EOC/CNT C70 neoxidovaných, který dosahoval pouze 52,6% produkce kompozitu EOC/CNT China neoxidovaných. U kompozitů EOC/China předstihly v produkci termoelektrického napětí obě dvě oxidované formy oproti neoxidované formě nárůstem o cca 67,2% u oxidace KMnO_4 a cca 134,4% u oxidace HNO_3 . Lze se tedy domnívat, že funkcionalizací uhlíkových nanotrubic zvýšíme jejich vodivost v důsledku vzniklých funkčních skupin na povrchu CNT. Dále lze tvrdit, že produkce termoelektrického napětí je lineárně závislá na ΔT a s jejím zvýšením roste.

Z obrázku č. 26 je jasné, že teplotní a napěťové charakteristiky se začínají měnit od 5%tního plnění CNT, a tak lze usoudit, že bychom mohli dosáhnout mnohem větší produkce termoelektrického napětí při mnohem větším plnění kompozitu CNT, než bylo našich 30% hm. Tímto byla ověřena pravdivost tvrzení [31].

Hřebenový termoelektrický generátor byl sestaven ze tří termoelektrických dvojic. Jeho produkce napětí byla stanovena na $13,9 \mu\text{V}$, která se určila ze směrnice závislosti na ΔT . Termoelektrický generátor ze tří termoelektrických dvojic produkoval maximální napětí $384 \mu\text{V}$ při $\Delta T 27,4^\circ\text{C}$.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [8] SKUPINA ČEZ. Polovodiče – fyzikální základy [online]. [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/elektrina/fyz9.htm>
- [2] Náter, E. Elektronika pre 2. Ročník odbor elektronika. Bratislava: Stredná priemyselná škola elektrotechnická. 2011.
- [3] KREMPASKÝ, J. SCHAUER, F. Fyzika I a II, nepublikováno, 2004. s. 508-591. Kap. 9, Makroskopické systémy [online]. [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: <http://kf-lin.elf.stuba.sk/KrempaskyFyzika/43.pdf>
- [4] REICHL, J. Encyklopedie fyziky: Peltierův jev. [online]. [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/911-peltieruv-jev>
- [5] KRÁLOVÁ, M. Termoelektrické jevy. Techmania.[online]. [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=456c656b747269636bfd2070726f7564h&key=401
- [6] DULEBA, B. GREŠKOVIČ, F. KRASINSKIY, V. Uhlíkové nanotrubicе – materiál pre budúcnosť. Inflow: Transfér inovácií. 2011, č. 21. ISSN 1337-7094. [online]. [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://www.sjf.tuke.sk/transferinovacii/pages/archiv/transfer/21-2011/pdf/192-197.pdf>
- [7] PATEL, S. C. Carbon nanotubes. Metha Institute Of Technology. Mogar. Anand. 2014. [online]. [cit. 2015-03-07]. Dostupné z: <http://www.slideshare.net/SagarPatel55/carbon-nanotube-33801296>
- [8] SCHOLTZOVÁ, Jiřina. Nové baterie bez těžkých kovů. Inflow: Aldebaran bulletin. [online]. 2014, roč. 12, č. 26. ISSN 1214-1674. [online]. [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2014_26_jyr.php
- [9] CHOUDHARY, V. GUPTA, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Inflow: Carbon Nanotubes – Polymer nanocomposites. 2011, kap. 4. ISBN978-953-307-498-6. [online]. [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [10] PEKÁREK, J. Katodové nanostruktury v MEMS aplikacích. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektroniky a komunikačních

- technologií. Vedoucí práce Ficek Richard. [online]. [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: fi-
le:///C:/Users/u%C5%BEivatel/Desktop/DP%202015/Diplomova_prace_Pekarek.pdf
- [11] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. Uhlíkové nanotrubičky. Syntéza – výroba, vlastnosti a uplatnění. Přednáška 3. [online]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/3.prednaska_final%20na%20web.pdf
- [12] HANNA, S. K. MILLER, R. J. LENIHAN, H. S. Product of Carbon Nanotubes by Different Routes – A review. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. Volume 1. 2011, Page 29-34. DOI: 10.4236/jeas.2011.1104. [online]. [cit. 2015-03-23]. Dostupné z: fi-
le:///C:/Users/u%C5%BEivatel/Desktop/DP%202015/nanotrubičky/JEAS2011020001_85900219.pdf
- [13] SHIFRINA, P. Synthesis of Carbon Nanotubes. Freie Universität Berlin. Fachbereich Physik. 2011. [online]. [cit. 2015-03-23]. Dostupné z: http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Polina_Shifrina-Handout.pdf
- [14] Nanotubes. Experimental facilities. Göteborgs universitet. Naturvetenskapliga fakulteten. [online]. Dostupné z: http://www.physics.gu.se/forskning/atomic_and_molecular/atomfysik/forskning/nanotubes/experimental_facilities
- [15] DUMÉ, B. Carbon nanotubes, but without the nano . Inflow: Physic World. 2008. [online]. [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://physicsworld.com/cws/article/news/2008/aug/08/carbon-nanotubes-but-without-the-nano>
- [16] MATĚJKOVÁ, J. JAŠEK, O. Depozice uhlíkových nanotrubiček metodou PECVD a jejich analýza. Ústav přístrojové techniky akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/lem/akt/seminar04-05-06.pdf>
- [17] HANNA, S. K. MILLER, R. J. LENIHAN, H. S. Deposition of carbon nanotubes by a marine suspension feeder revealed by chemi-ci and isotopic tracers. Journal of Hazardous Material. Volume 279. 30 August 2014, Page 32-37. DOI:

- 10.1016/j.jhazmat.2014.06.052. [online]. [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0304389414005317>
- [18] KUBĚNA, M. Zpevnění polymerního kompozitu uhlíkovými nanotrúbkami. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství Vedoucí práce Pantělejev Libord. [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné také z: <file:///C:/Users/u%C5%BEivatel/Desktop/Diplomka/ZPEVN%C4%9AN%C3%8D%20POLYMERN%C3%8DCH%20KOMPOZIT%C5%AE%20UHL%C3%8DKOV%C3%9DMI%20NANOTRUBKAMI%20-%20Martin%20Kub%C4%9Bna%20funkcionalizace.pdf>
- [19] KUZMANY, H. KUKOVECZ, A. SIMON, F. HOLZWEBER, M. KRAMBERGER, CH. PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes. Synthetic Metals. Aerial. Volume 141. Issues 1-2, 2004. Page 113-122. [online]. [cit. 2015-02-17]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.06.018. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0379677903005319>
- [20] KUBÍK, S. Ultrazvuk a jeho technické využití. Inflow: Pokroky matematiky, fyziky a astronomie]. Volume 1. Issue 3, 1956. Page 258-269. [online]. [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/137125/PokrokyMFA_01-1956-3_7.pdf
- [21] Electrowave Ultrasonic corporation. Acoustic cavitation. [online]. [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: <http://www.electrowave.org/Cavitation.html>
- [22] Metropolitan acoustic. Let's Get Weird. Acoustic cavitation. A bubble as it undergoes sound induced cavitation. [online]. [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: <http://metro-acoustics.com/newsletters>
- [23] DALECKÝ, J. Sonikátory pro oblast nanomateriálů. Inflow: Chemagazín. [online]. Ročník 22. Číslo 4. 2012. [online]. [cit. 2015-02-23]. Dostupné z: <http://www.chemagazin.cz/4-2012-%28Pevne-a-sypke-latky-nanomaterialy%29-C929/>

- [24] BRÁZDIL, M. Možnost využití termoelektrických jevů pro výrobu elektrické energie z odpadního tepla. 2013. [online]. [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/kogenerace/10220-moznosti-vyuziti-termoelektrickych-jevu-pro-vyrobu-elektricke-energie-z-odpadniho-tepla>
- [25] PROKOP, L. Obnovitelné zdroje. Termoelektrický generátor. TEG 5W. [online]. [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://eshop.homesolar.cz/13/84/termoelektricky-generator-te10w.html>
- [26] ŠIMEK, P. JANKOVSKÝ, O. SEDMIDUBSKÝ, D. SOFER, Z. Vysokoteplotní termoelektrické materiály typu n. VŠCHT Praha. Ústav anorganické chemie. 2013. [online]. [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prispevky/309.pdf>
- [27] ISMAIL, B. I. AHMED, W. H. Thermoelectric power generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology. Inflow: Recent Patents on Electrical&Electronic Engineering (Formerly Recent Patents on Electrical Engineering. Volume 2. Issue 1, 2009. Page 27-39. [online]. [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~lewisl2/Engineering%20Project/Other/References/Thermoelectric%20Power%20Generation%20Using%20Waste-Heat-at%20Energy%20as%20an%20Alternative%20Green%20Technology%20Basel%20I.%20Ismail*,%20Wael%20H.%20Ahmed**.pdf
- [28] HEWITT, C. A. KAISER, A. B. ROTH, S. CRAPS, M. CZERW, R. CARROLL, D. L. Multilayered Carbon Nanotube / Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics. Inflow: Nano Letters. Volume 12. Issue 3, 2012. Page 1307-1310. [online]. [cit. 2015-03-02]. DOI: 10.1021/nl203806. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl203806q>
- [29] HEWITT, C. A. KAISER, A. B. ROTH, S. CRAPS, M. CZERW, R. CARROLL, D. L. Varying the concentration of single walled carbon nanotubes in thin film polymer composites, and its effect on thermoelectric power. Inflow: Applied Physics Letters. Volume 98. Issue 18, 2011. [online]. [cit. 2015-03-02]. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/98/18/10.1063/1.3580761>

- [30] YU, C. KIM, Y. S. KIM, D. GRUNLAN, J. C. Thermoelectric Behavior of Segregated – Network Polymer Nanocomposites. Inflow: Nano Letters. Volume 8. Issue 12. 2008. Page 4428-4432. [online]. [cit. 2015-03-02]. DOI: 10.1021/nl802345s. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl802345s>
- [31] SLOBODIAN, P. RIHA, P. OLEJNÍK, R. KOVAR, M. SVOBODA, P. Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes and Nanofiber Based Ethylene-Octene Copolymer Composites for Thermoelectric Devices. Inflow: Journal of Nanomaterials. Volume 2013. 2013. Pages 7. [online]. [cit. 2015-03-02]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/792875/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------|--|
| MWCNT | Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (Multiwalled carbon nanotubes). |
| SWCNT | Jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky (Singlewalled carbon nanotubes). |
| CNT | Uhlíkové nanotrubičky (Carbon nanotubes). |
| EOC | Ethylen-okten kopolymer (Engage 8842 -Ethylene-Octene Copolmer). |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid. |
| PVAc | Polyvinylacetát. |
| TEG | Termoelektrický generátor. |
| ZT | Koeficient termoelektrické účinnosti.. |
| S | Termosíla. |
| λ | Tepelná vodivost. |
| ρ | Měrný elektrický odpor. |
| T | Teplota. |
| α | Seebeckův koeficient. |
| η | Účinnost. |
| κ | Tepelná vodivost. |
| CNT (China) | MWCNT (CHINA) |
| CNT C70 | MWCNT (Baytubes C70P od firmy Bayer). |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. č. 1 Přesun valenčních elektronů u křemíku [1] | 11 |
| Obr. č. 2 Vodivost typu N [2] | 12 |
| Obr. č. 3 Vodivost typu P [2]..... | 13 |
| Obr. č. 4 Termočlánek | 15 |
| Obr. č. 5 Schéma polovodičového Peltierova článku - Peltierův článek [3] | 16 |
| Obr. č. 6 Formy uhlíku [8]..... | 18 |
| Obr. č. 7 Znázornění jednostěnné (SWCNT) a mnohostěnné (MWCNT) uhlíkové nanotrubice [9] | 19 |
| Obr. č. 8 Zakřivení plochy SWCNT vlivem přítomnosti pětiúhelníku [6] | 20 |
| Obr. č. 9 Typy CNT v závislosti na směru rolování [7], [6]..... | 20 |
| Obr. č. 10 Znázornění elektrického reaktoru [11], [12]..... | 21 |
| Obr. č. 11 Znázornění laserové ablace [11], [12] | 22 |
| Obr. č. 12 Znázornění plazmové CDV [14]..... | 24 |
| Obr. č. 13 Akustická kavitace, vznik bublin [21] | 28 |
| Obr. č. 14 Zánik bublin [22] | 28 |
| Obr. č. 15 Termoelektrická dvojice [24]..... | 30 |
| Obr. č. 16 Termoelektrický modul TEG 5W [25] | 30 |
| Obr. č. 17 Maximální výkon jako funkce teploty [27] | 33 |
| Obr. č. 18 Účinnost přeměny v závislosti na teplotě [24]..... | 34 |
| Obr. č. 19 Účinnost průmyslově používaných a laboratorně vyvíjených termoelektrických materiálů [24] | 35 |
| Obr. č. 20 Termoelektrický generátor z vrstvených fólií [28] | 37 |
| Obr. č. 21 Závislost V_{TEP} na počtu vrstev a ΔT [28]..... | 37 |
| Obr. č. 22 Teplotní závislosti kompozitu SWCNT (20%hm.)/PVDF pro N vrstev [29]..... | 39 |
| Obr. č. 23 Závislost výkonu na zatížení odporem [28]..... | 40 |
| Obr. č. 24 Závislost σ a S na koncentraci plniva CNT v kompozitu s PVAc [30] | 42 |
| Obr. č. 25 Závislost generovaného napětí v závislosti na ΔT u kompozitů s 30% hm. CNT [31] | 43 |
| Obr. č. 26 Elektrická a tepelná vodivost závislá na koncentraci plniva v kompozitech EOC/CF a EOC/CNT [31] | 44 |
| Obr. č. 27 Aparatura ultrazvukové lázně | 47 |
| Obr. č. 28 Ruční lis | 49 |

| | |
|--|----|
| Obr. č. 29 Schéma zapojení pro měření termoelektrického napětí | 50 |
| Obr. č. 30 Schéma skládání a zapojení hřebenového generátoru | 60 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka č. 1 Porovnání uhlíkových vláken a CNT [6]..... | 18 |
| Tabulka č. 2 Termoelektrické vlastnosti vzorků. Elektrická vodivost σ , tepelná vodivost λ , termoelektrická síla S, účinník $S^2\sigma$, koeficient účinnosti ZT [31]..... | 43 |
| Tabulka č. 3 Příprava kompozitů..... | 48 |
| Tabulka č. 4 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT C70..... | 51 |
| Tabulka č. 5 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT China..... | 53 |
| Tabulka č. 6 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu | 55 |
| Tabulka č. 7 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí generátoru z | 61 |
| Tabulka č. 8 Genarované napětí TEG z EOC/CNT China - OEC/CNT C70 v závislosti na ΔT a počtu termoelektrických dvojic..... | 61 |
| Tabulka č. 9 Srovnání generovaného napětí CNT v závislosti na ΔT | 63 |

SEZNAM GRAFŮ

| | |
|---|----|
| Graf č. 1 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT C70 | 52 |
| Graf č. 2 Měření závislosti ΔT na napětí kompozitu OEC / CNT China | 53 |
| Graf č. 3 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu OEC / CNT China-KMO ₄ | 56 |
| Graf č. 4 Měření závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitu | 58 |
| Graf č. 5 Výsledné závislosti ΔT na termoelektrickém napětí kompozitů OEC | 59 |
| Graf č. 6 Výsledné závislosti ΔT na termoelektrickém napětí hřebenového | 62 |